

(6)

LIGHT EMISSION ELEMENT MATERIAL, LIGHT EMISSION ELEMENT USING THE SAME AND CYCLIC AZINE

Laid-open Publication No.: JP2001261677

Publication date: 2001-09-26

Inventor(s): ARAI KAZUMI

Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD

Requested
Patent: JP2001261677

Application
Number: JP20000070559 20000314

Priority Number
(s):

IPC C07D403/04; C07D413/04; C07D413/12; C07D413/14; C07D417/04; C07D417/12;
Classification: C07D471/04; C07D498/04; C07D498/16; C07D513/04; C09K11/06; G01N21/78

EC
Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide orange-red light emission elements (or the materials therefor) that can attain the light emission of high brightness and high efficiency by the low voltage driving as well as the uniform plane emission with excellent stability, even when they are repeatedly used.

SOLUTION: There is used a cyclic azine represented by formula 1, wherein X11 is an oxygen atom, a sulfur atom, or a group of N-Rx; Y11 is an oxygen atom or a sulfur atom; R11-R19, R1a and Rx may be identical or different to each other and each represents a hydrogen atom or a substituent, wherein at least one of R11-R19, R1a and Rx bears an electron-transporting heterocyclic group. The formula 2 is given as an embodiment.

Best Available Copy

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

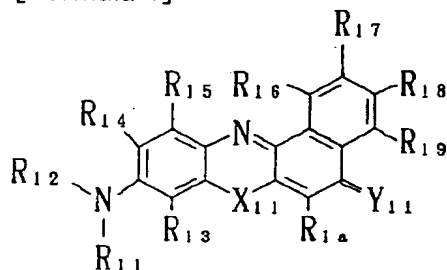
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The light emitting device ingredient characterized by being the compound expressed with the following general formula (I).

General formula (I)

[Formula 1]

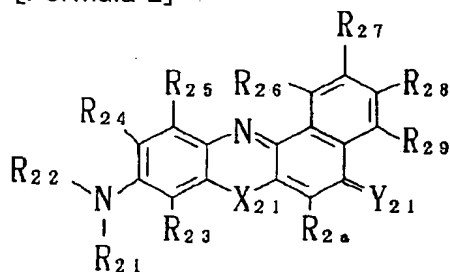


the inside of a formula, and X₁₁ -- an oxygen atom, a sulfur atom, or N-Rx expressing -- Y₁₁ -- an oxygen atom or a sulfur atom -- expressing -- R₁₁-R₁₉, and R₁ -- a and Rx the same -- or you may differ and a hydrogen atom or a substituent is expressed, respectively. However, at least one of R₁₁-R₁₉, R_{1a}, and the Rx(es) contains an electronic transportability heterocycle radical.

[Claim 2] The annular azine compound which has the structure of the following general formula (II).

General formula (II)

[Formula 2]



the inside of a formula, and X₂₁ -- an oxygen atom, a sulfur atom, or N-Rx expressing -- Y₂₁ -- an oxygen atom or a sulfur atom -- expressing -- R₂₁- R₂₉ and Rx the same -- or you may differ and a hydrogen atom or a substituent is expressed, respectively. R_{2a} expresses the oxadiazolyl radical which may have a substituent.

[Claim 3] The light emitting device characterized by having at least one compound expressed with claim 1 thru/or 2 to inter-electrode by the general formula (I) thru/or general formula (II) of a publication in the light emitting device which contains much more organic thin film at least.

[Claim 4] The light emitting device characterized by being the layer which distributed in the polymer the compound by which at least one layer is expressed with a general formula (I) thru/or a general formula (II) claim 1 thru/or given in two in the light emitting device in which two or

more organic compound thin films which contain a luminous layer or a luminous layer in inter-electrode [of a pair] were formed.

[Claim 5] The light emitting device characterized by being the layer formed by applying the inclusion of the compound by which at least one layer is expressed with a general formula (I) thru/or a general formula (II) claim 1 thru/or given in two, or this compound in the organic electroluminescent element in which two or more organic compound thin films which contain a luminous layer or a luminous layer in inter-electrode [of a pair] were formed.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the compound suitable for using as the color for filters, a color conversion filter, a photosensitive-material color, sensitizing dye, the color for pulp dyeing, laser coloring matter, the fluorescence drugs for a medical diagnosis, a charge of light emitting device material, etc., and the light emitting device using them.

[0002]

[Description of the Prior Art] Promising ** of the application as a large area full color display device with a cheap solid-state luminescence mold is carried out, and, as for the organic electroluminescence (EL) component which used the organic substance, many development is performed. Generally the organic light emitting device consists of counterelectrodes of the pair the luminous layer and this whose layer were pinched. When electric field are impressed between two electrodes, an electron is poured in from cathode and, as for luminescence, an electron hole is poured in from an anode plate. Furthermore, in case this electron and electron hole recombine in a luminous layer and an energy level returns from a conduction band to a valence band, it is the phenomenon which emits energy as a light.

[0003] Although the conventional organic light emitting device had high driver voltage and luminescence brightness and its luminous efficiency were also low, the organic EL device which carried out the laminating of the thin film containing an organic compound with the high fluorescence quantum efficiency which emits light by the low battery not more than 10V is reported (applied physics Letters, 51 volumes, 913 pages, 1987), and it is attracting the interest in recent years. As an electronic transportation layer, the metal chelate complex was used as a luminous layer, the amine compound was used for it as a fluorescence compound and an electron hole transportation layer, and this approach has obtained green luminescence of high brightness. Moreover, when the use as a full color display and the light source is considered, it is necessary to take out three primary colors or white practically, and the component which makes the color which dopes and desires a fluorochrome emit light is reported (journal OBU applied physics, 65 volumes, 3610 pages, 1989). If this technique is independently used as a luminous layer, it will be effective especially in red luminescence [with large concentration quenching] coloring matter with difficult efficient luminescence, and will have attained good color purity and high brightness. In order to apply organic electroluminescence to a full color display, a back light, etc., light is emitted on moderate wavelength, and the fluorochrome development which is excellent in endurance is required, and development of a red fluorochrome is desired especially in respect of endurance and luminous efficiency.

[0004] Although luminescence of a red lamp color had been obtained as a red fluorochrome used for the organic light emitting device by doping a 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM), for example, there are problems, like endurance with low color purity is low, and practical use could not be presented. Moreover, although the Nile red was known, there was a problem of not excelling in that a hue is short wave, that luminescence brightness is low, and endurance. Moreover, although the EL element which emits light from green to a long wave by doping a fluorescence ingredient similarly was developed variously, all

had the big problem that color purity did not have low and sufficient luminescence brightness, as red luminescence. Moreover, in the EL element using the conventional red fluorochrome, it also had the problem that endurance was low.

[0005] On the other hand, although what has realized high brightness luminescence in an organic EL device is a component which is carrying out the laminating of the organic substance with vacuum deposition, component production by the spreading method from viewpoints, such as simplification of a production process, workability, and large-area-izing, is desirable. However, with the component produced by the conventional spreading method, it is inferior to the component produced by the vacuum evaporation method in respect of luminescence brightness and luminous efficiency, and high brightness and efficient luminescence-ization had become a big technical problem. Moreover, with the component which distributed and applied the organic low molecular weight compound to the organic polymer medium, when light was made to emit for a long time, the technical problem that homogeneous field-like luminescence was difficult occurred according to the cause of an organic low molecular weight compound condensing.

[0006] moreover -- although the matter which has fluorescence is variously used for the color for filters, a color conversion filter, a photosensitive-material color, sensitizing dye, the color for pulp dyeing, laser coloring matter, the fluorescence drugs for a medical diagnosis, the charge of organic light emitting device material, etc. and the need is increasing in recent years -- fluorescence intensity -- strong -- the long wave of orange to red -- there is no fluorochrome which can emit light not much, and new ingredient development was desired.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] High brightness and efficient luminescence are possible for the first purpose of this invention at a low-battery drive, it is excellent in the stability in the time of repeat use, and is in offer of the orange in which homogeneity side-like luminescence is possible -- the charge of red light emitting device material, and a light emitting device. Even if it produces the second purpose of this invention by the spreading method, it is in offer of the light emitting device using the light emitting device ingredient and it in which high brightness and efficient luminescence are possible. The third purpose of this invention is to offer the new compound which has fluorescence in red from the strong orange of fluorescence intensity.

[0008]

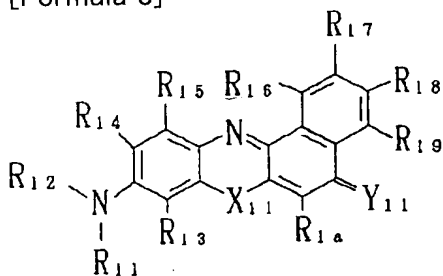
[Means for Solving the Problem] This technical problem was attained by the following means.

[1] The light emitting device ingredient characterized by being the compound expressed with the following general formula (I).

General formula (I)

[0009]

[Formula 3]



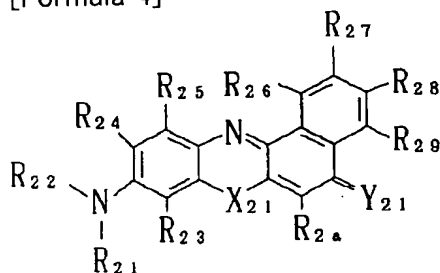
[0010] the inside of a formula, and X11 -- an oxygen atom, a sulfur atom, or N-Rx expressing -- Y11 -- an oxygen atom or a sulfur atom -- expressing -- R11-R19, and R1 -- a and Rx the same -- or you may differ and a hydrogen atom or a substituent is expressed, respectively. However, at least one of R11-R19, R1a, and the Rx(es) contains an electronic transportability heterocycle radical.

[2] The annular azine compound which has the structure of the following general formula (II).

General formula (II)

[0011]

[Formula 4]



[0012] the inside of a formula, and X21 -- an oxygen atom, a sulfur atom, or N-Rx expressing -- Y21 -- an oxygen atom or a sulfur atom -- expressing -- R21- R29 and RX the same -- or you may differ and a hydrogen atom or a substituent is expressed, respectively. R2a expresses the oxadiazolyl radical which may have a substituent.

[3] The light emitting device characterized by having at least one compound expressed with [1] thru/or [2] to inter-electrode by the general formula (I) thru/or general formula (II) of a publication in the light emitting device which contains much more organic thin film at least.

[4] The light emitting device characterized by being the layer which distributed in the polymer the compound further expressed with the general formula (I) thru/or general formula (II) of [1] thru/or [2] at least in the light emitting device in which two or more organic compound thin films which contain a luminous layer or a luminous layer in inter-electrode [of a pair] were formed.

[5] The light emitting device characterized by being the layer formed by applying the inclusion of the compound further expressed with a general formula (I) thru/or a general formula (II) [1] thru/or given in [2] at least, or this compound in the organic electroluminescent element in which two or more organic compound thin films which contain a luminous layer or a luminous layer in inter-electrode [of a pair] were formed.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. A general formula (I) is explained. X11 is an oxygen atom, a sulfur atom, or N-Rx. Expressing, Y11 expresses an oxygen atom or a sulfur atom. X11 is an oxygen atom or N-Rx preferably. Expressing, Y11 expresses an oxygen atom preferably. R11-R19, and R1 -- a and Rx are the same -- or you may differ and a hydrogen atom or a substituent is expressed, respectively. as a substituent -- an alkyl group (they are carbon numbers 1-8 especially preferably desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-12 --) for example, methyl, ethyl, iso-propyl, tert-butyl, n-octyl, n-DESHIRU, n-hexadecyl, cyclo propyl, cyclopentyl, cyclohexyl, etc. are mentioned. an alkenyl radical (especially, it is carbon numbers 2-8 preferably, for example, vinyl, an allyl compound, 2-butenyl, 3-pentenyl, etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 2-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 2-12 --) an alkynyl group (they are carbon numbers 2-8 especially preferably desirable -- carbon numbers 2-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 2-12 --) for example, propargyl, 3-cutting-pliers nil, etc. are mentioned. an aryl group (especially, it is carbon numbers 6-12 preferably, for example, phenyl, p-methylphenyl, naphthyl, etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 6-30 -- more -- desirable -- carbon numbers 6-20 --) the amino group (they are carbon numbers 0-6 especially preferably desirable -- carbon numbers 0-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 0-10 --) for example, amino, methylamino, dimethylamino, diethylamino, dibenzylamino, etc. are mentioned. an alkoxy group (especially, it is carbon numbers 1-8 preferably, for example, methoxy and ethoxy ** butoxy etc. is mentioned. desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-12 --) an aryloxy group (they are carbon numbers 6-12 especially preferably desirable -- carbon numbers 6-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 6-16 --) for example, phenyloxy, 2-naphthyloxy, etc. are mentioned. an acyl group (especially, it is carbon numbers 1-12 preferably, for example, acetyl, benzoyl, the formyl, pivaloyl, etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-16 --) an alkoxy carbonyl group (they are carbon numbers 2-12 especially preferably desirable -- carbon numbers 2-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 2-16 --) for example, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, etc. are

mentioned. an aryloxy carbonyl group (especially, it is carbon numbers 7-10 preferably, for example, phenyloxy carbonyl etc. is mentioned. desirable -- carbon numbers 7-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 7-16 --) an acyloxy radical (they are carbon numbers 2-10 especially preferably desirable -- carbon numbers 2-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 2-16 --) for example, acetoxo, benzoyloxy one, etc. are mentioned. the acylamino radical (especially, it is carbon numbers 2-10 preferably, for example, acetylamino, benzoylamino, etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 2-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 2-16 --) an alkoxycarbonylamino radical (they are carbon numbers 2-12 especially preferably desirable -- carbon numbers 2-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 2-16 --) for example, methoxycarbonylamino etc. is mentioned. an aryloxycarbonylamine radical (especially, it is carbon numbers 7-12 preferably, for example, phenyloxy carbonylamino etc. is mentioned. desirable -- carbon numbers 7-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 7-16 --) a sulfonylamino radical (they are carbon numbers 1-12 especially preferably desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-16 --) for example, methanesulfonylamino, benzenesulphonyl amino, etc. are mentioned. a sulfamoyl group (especially, it is carbon numbers 0-12 preferably, for example, sulfamoyl, methyl sulfamoyl, dimethyl sulfamoyl, phenyl sulfamoyl, etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 0-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 0-16 --) a carbamoyl group (they are carbon numbers 1-12 especially preferably desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon 1-16 --) for example, carbamoyl, methyl carbamoyl, diethylcarbamoyl, phenylcarbamoyl, etc. are mentioned. an alkylthio group (especially, it is carbon numbers 1-12 preferably, for example, a methylthio, ethyl thio, etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-16 --) an aryl thio radical (they are carbon numbers 6-12 especially preferably desirable -- carbon numbers 6-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 6-16 --) for example, phenylthio etc. is mentioned. a sulfonyl group (especially, it is carbon numbers 1-12 preferably, for example, mesyl, tosyl, etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-16 --) a sulfinyl group (especially, it is carbon numbers 1-12 preferably, for example, methane sulfinyl, benzene sulfinyl, etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-16 --) an ureido radical (they are carbon numbers 1-12 especially preferably desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-16 --) for example, ureido, methyl ureido, phenyl ureido, etc. are mentioned. a phosphoric-acid amide group (especially, it is carbon numbers 1-12 preferably, for example, a diethyl phosphoric-acid amide, a phenyl phosphoric-acid amide, etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-16 --) a hydroxy group, a sulfhydryl group, and a halogen atom (for example, a fluorine atom --) A chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, a cyano group, a sulfonic group, a carboxyl group, a nitro group, a hydroxamic acid radical, a SURUFINO radical, a hydrazino radical, an imino group, and a heterocycle radical (they are carbon numbers 1-12 more preferably desirable -- carbon numbers 1-20 -- as a hetero atom) On a nitrogen atom, an oxygen atom, a sulfur atom, and a concrete target, for example, for example, a pyrrolidine, A piperidine, a piperazine, morpholine, a thiophene, a furan, a pyrrole, An imidazole, a pyrazole, a pyridine, pyrazine, pyridazine, triazole, Triazine, Indore, indazole, a pudding, thiazoline, a thiazole, Thiadiazole, oxazoline, oxazole, OKISA diazole, A quinoline, an isoquinoline, phthalazine, a NAFUCHI lysine, quinoxaline, quinazoline, cinnoline, a pteridine, and acridine A phenanthroline, phenazine, tetrazole, benzimidazole benzoxazole, a bends thiazole, benzotriazol, a TETORAZA indene, etc. are mentioned. a silyl radical (desirable -- carbon numbers 3-40 -- more -- desirable -- 3-30 -- especially, it is 3-24 preferably, for example, trimethylsilyl, triphenyl silyl, etc. are mentioned.) etc. is mentioned. These substituents may be permuted further.

[0014] Each substituent of R13-R19 is the alicycle, the heterocycle, or the ring of five to 6 membered-ring preferably as a ring which may join together, respectively, may form a ring and is formed. Rx The heterocycle radical of no permuting [of the alkyl group of no permuting / of carbon numbers 1-20 / or a permutation, no permuting / of carbon numbers 6-20 / or a permutation aryl group, and carbon numbers 2-20] or a permutation is expressed preferably.

[0015] Preferably as R11 and R12, it is the alkyl group of no permuting [of carbon numbers 1-

20], or a permutation, no permuting [of carbon numbers 6-20] or a permutation aryl group, and the heterocycle radical of carbon numbers 2-20, and it may combine with R13 or R14, respectively, and a ring (preferably alicycle of 5 - 6 member) may be formed, for example, an indoline ring, a tetrahydroquinoline ring, a durolysine ring, a phenoxazine ring, a phenothiazin ring, etc. are mentioned. Moreover, it may connect by R11 and R12, and a ring may be formed, for example, a pyrrolidine ring, a piperidine ring, a morpholine ring, a phenoxazine ring, a phenothiazin ring, an azepine ring, a carbazole ring, etc. are mentioned. They are the alkoxy group which is not permuted [the permutation of the alkyl group which is not permuted / the permutation of a hydrogen atom and carbon numbers 1-20, or / a halogen atom, a hydroxy group, and carbon numbers 1-20, or], a non-permuted amino group, and the permutation amino group of carbon numbers 1-20 preferably as R13, R14, and R15. It is the alkoxy group which is not permuted [the permutation of the alkyl group which is not permuted / the permutation of a hydrogen atom and carbon numbers 1-10, or /, and carbon numbers 1-10, or] especially preferably.

[0016] Preferably R16-R19 A hydrogen atom, the heterocycle radical of carbon numbers 2-20, A halogen atom, the permutation carbonyl group of carbon numbers 1-30, the alkylamino radical of carbon numbers 1-30, The arylamino radical of carbon numbers 6-30, the sulfonylamino radical of carbon numbers 1-30, The acylamino radical of carbon numbers 2-30, the ureido radical of carbon numbers 1-30, the alkoxycarbonylamino radical of carbon numbers 2-30, The aryloxy carbonylamine radical of carbon numbers 7-30, the carbamoyl amino radical of carbon numbers 1-30, and the sulfamoylamino group of carbon numbers 1-30 are mentioned. As a substituent of a permutation carbonyl group, an alkyl group, an aryl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an arylamino radical, and an alkylamino radical are mentioned. They are a hydrogen atom, the acylamino radical of carbon numbers 1-20, the ureido radical of carbon numbers 1-20, the alkoxycarbonylamino radical of carbon numbers 2-20, and the aryloxy carbonylamine radical of carbon numbers 7-20 especially preferably.

[0017] Preferably as R1a A hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, An aryl group, a heterocycle radical, the non-permuted amino group, the acylamino radical, a sulfonylamino radical, A carbamoyl amino radical, a sulfamoylamino group, an alkoxycarbonylamino radical, An aryloxy carbonylamine radical, a phosphoric-acid amide group, an acyl group, a carbamoyl group, They are a sulfonyl group, a sulfamoyl group, a cyano group, and a halogen atom. More preferably A hydrogen atom, a heterocycle radical, the non-permuted amino group, the acylamino radical, A sulfonylamino radical, a carbamoyl amino radical, a sulfamoylamino group, An alkoxycarbonylamino radical, an aryloxy carbonylamine radical, An acyl group, a carbamoyl group, a sulfonyl group, a sulfamoyl group, a cyano group, It is a halogen atom. Still more preferably A hydrogen atom, a heterocycle radical, the acylamino radical, It is a sulfonylamino radical, a carbamoyl amino radical, a sulfamoylamino group, an alkoxycarbonylamino radical, an aryloxy carbonylamine radical, an acyl group, a carbamoyl group, and a cyano group, and is a heterocycle radical especially preferably.

[0018] R11 thru/or R19, R1a, and Rx At least one is the aromatic series heterocycle of 5 with at least two hetero atoms which contain an electronic transportability heterocycle radical and consist of nitrogen atoms, oxygen atoms, and sulfur atoms preferably as an electronic transportability heterocycle radical thru/or 6 members. An electronic transportability heterocycle radical may form a condensed ring further, and may be permuted. As a desirable example of electronic transportability heterocycle, a pyrazole, a monocycle imidazole, an isoxazole, oxazole, OKISA diazole, a monocycle thiazole, thiadiazole, triazole, benzisoxazole, and benzoxazole are mentioned, and an isoxazole, oxazole, 1 and 2, 4-OKISA diazole, 1 and 3, and 4-OKISA diazole are expressed still more preferably. The permutation location of an electronic transportability heterocycle radical is R1a preferably.

[0019] Next, a general formula (II) is explained. X21, Y21, R21, or R29 is synonymous with X11 of a general formula (I), Y11 and R11, or R19, and its desirable range is also synonymous. R2a expresses an oxadiazolyl radical and may be permuted further. It is synonymous with the substituent which R1a of a general formula (I) expresses as a substituent, and you may permute further. A substituent expresses an aliphatic hydrocarbon radical, an aryl group, and a heterocycle radical preferably.

[0020] Moreover, the compound expressed with a general formula (I) - (II) may be a low molecular weight compound, and the amount compound of macromolecules (preferably weight average molecular weight 1000-5 million, especially preferably 5000-2 millions, still more preferably 10000-1 million) by which the residue expressed with a general formula (I) - (II) was connected to the polymer principal chain -- or You may be the amount compound of macromolecules (preferably weight average molecular weight 1000-5 million, especially preferably 5000-2 millions, still more preferably 10000-1 million) which has the frame of a general formula (I) - (II) in a principal chain. In the case of the amount compound of macromolecules, you may be a homopolymer, and it may be a copolymer with other monomers. As a compound expressed with a general formula (I) - (II), it is a low molecular weight compound preferably. Moreover, you may be the tautomer although a general formula (I) - (II) are expressed with the canonical structure type for convenience.

[0021] A desirable combination of the substituent of a general formula (I) - (II) is explained below. For a desirable combination of a general formula (I), X11 is an oxygen atom or N-Rx. Expressing, Y11 expresses an oxygen atom. Rx It is the heterocycle radical of no permuting [of the alkyl group of no permuting / of carbon numbers 1-20 /, or a permutation no permuting / of carbon numbers 6-20 / or a permutation aryl group, and carbon numbers 2-20], or a permutation. R11 and R12 are the heterocycle radicals of no permuting [of the alkyl group of no permuting / of carbon numbers 1-20 /, or a permutation, no permuting / of carbon numbers 6-20 / or a permutation aryl group and carbon numbers 2-20], or a permutation, they may combine with R13 or R14, respectively, and may form a ring (preferably alicycle of 5 - 6 member), for example, may form an indoline ring, a tetrahydroquinoline ring, a durolysine ring, a phenoxazine ring, and a phenothiazin ring. Moreover, it may connect by R11 and R12, and a ring may be formed, for example, a pyrrolidine ring, a piperidine ring, a morpholine ring, a phenoxazine ring, a phenothiazin ring, an azepine ring, a carbazole ring, etc. are mentioned. R13, R14, and R15 The heterocycle radical of no permuting [of a hydrogen atom and carbon numbers 2-20], or a permutation, The alkyl group which is not permuted [the permutation of carbon numbers 1-20, or], a halogen atom, a hydroxy group, They are the alkoxy group which is not permuted [the permutation of carbon numbers 1-20, or], a non-permuted amino group, and the permutation amino group of carbon numbers 1-20. R16-R19 The heterocycle radical of no permuting [of a hydrogen atom and carbon numbers 2-20], or a permutation, a halogen atom, The permutation carbonyl group of carbon numbers 1-30, the alkylamino radical of carbon numbers 1-30, The arylamino radical of carbon numbers 6-30, the sulfonylamino radical of carbon numbers 1-30, The acylamino radical of carbon numbers 2-30, the ureido radical of carbon numbers 1-30, the alkoxy carbonylamino radical of carbon numbers 2-20, The aryloxy carbonylamine radical of carbon numbers 7-30, the carbamoyl amino radical of carbon numbers 1-30, and the sulfamoylamino group of carbon numbers 1-30 are mentioned. R1a expresses a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, an aryl group, a heterocycle radical, the non-permuted amino group, the acylamino radical, a sulfonylamino radical, a carbamoyl amino radical, a sulfamoylamino group, an alkoxy carbonylamino radical, an aryloxy carbonylamine radical, a phosphoric-acid amide group, an acyl group, a carbamoyl group, a sulfonyl group, a sulfamoyl group, a cyano group, and a halogen atom. A pyrazole, an imidazole, an isoxazole, oxazole, OKISA diazole, a thiazole, thiadiazole, triazole, benzisoxazole, benzoxazole, and benzo oxazole are mentioned preferably as heterocycle, and an isoxazole, oxazole, 1 and 2, 4-OKISA diazole, 1 and 3, and 4-OKISA diazole are expressed still more preferably. Furthermore, as a desirable combination, R11 and R12 are no permuting or the permutation aryl groups of the alkyl group of no permuting [of carbon numbers 1-20], or a permutation, and carbon numbers 6-20, they may combine with R13 or R14, respectively, and may form a ring (preferably alicycle of 5 - 6 member), for example, may form an indoline ring, a tetrahydroquinoline ring, and a durolysine ring. Moreover, it may connect by R11 and R12, and a ring may be formed, for example, a pyrrolidine ring, a piperidine ring, a morpholine ring, etc. are mentioned. R13, R14, and R15 are alkoxy groups which are not permuted [the permutation of the alkyl group which is not permuted / the permutation of a hydrogen atom and carbon numbers 1-20, or /, and carbon numbers 1-20, or]. R16-R19 A hydrogen atom, the sulfonylamino radical of carbon numbers 1-20, the acylamino radical of carbon numbers 2-20,

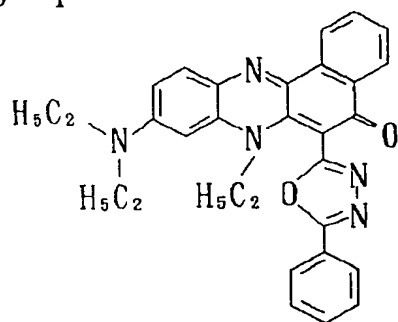
They are the ureido radical of carbon numbers 1-20, the alkoxycarbonylamino radical of carbon numbers 2-20, the aryloxy carbonylamino radical of carbon numbers 7-20, the carbamoyl amino radical of carbon numbers 1-20, and the sulfamoylamino group of carbon numbers 1-20. R1a expresses a heterocycle radical, and a pyrazole, an imidazole, an isoxazole, oxazole, OKISA diazole, a thiazole, thiadiazole, triazole, benzisoxazole, and benzoxazole are mentioned preferably as heterocycle, and it expresses an isoxazole, oxazole, 1 and 2, 4-OKISA diazole, 1 and 3, and 4-OKISA diazole still more preferably. R13 thru/or R19 are hydrogen atoms especially preferably. [0022] A desirable combination of a general formula (II) is synonymous with the combination of a general formula (I) with desirable X21, Y21, R21, or R29, and R2a is an oxadiazolyl radical and may be permuted further. It is synonymous with the substituent which R1a of a general formula (I) expresses as a substituent, and the aliphatic hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, and the heterocycle radical of carbon numbers 2-20 are expressed preferably.

[0023] Next, although the example of a compound of a general formula (I) is shown, this invention is not limited to this.

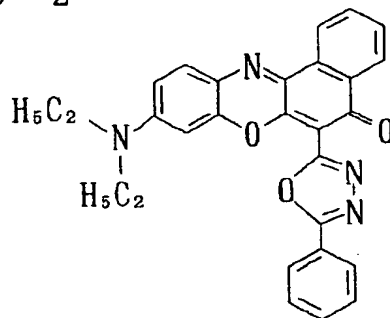
[0024]

[Formula 5]

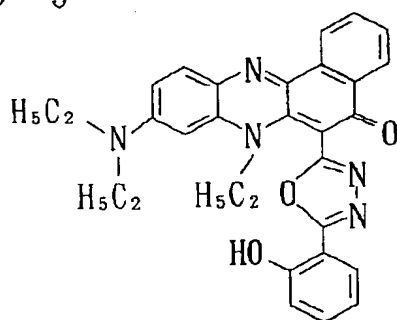
D - 1



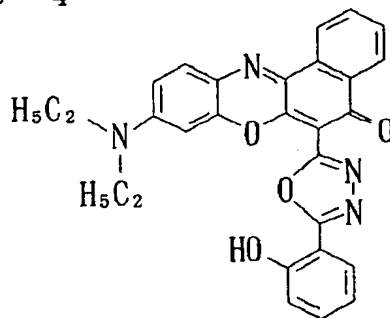
D - 2



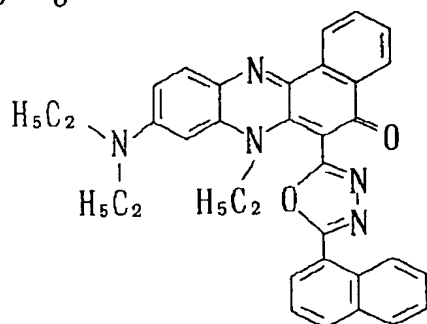
D - 3



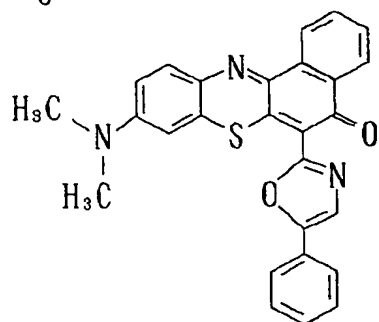
D - 4



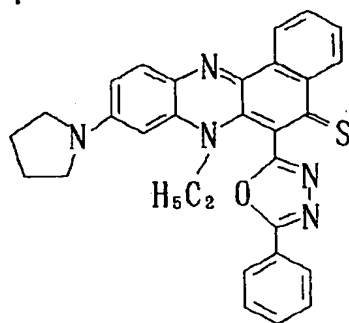
D - 5



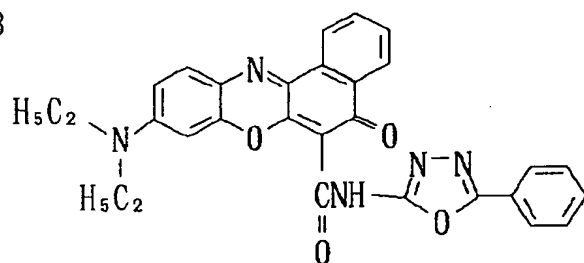
[0025]
[Formula 6]
D - 6



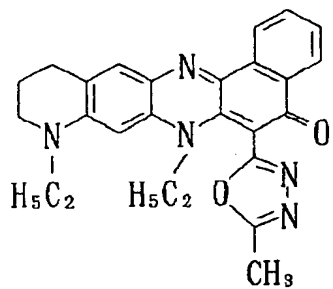
D - 7



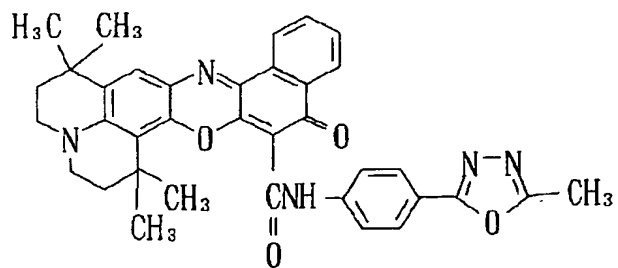
D - 8



D - 9

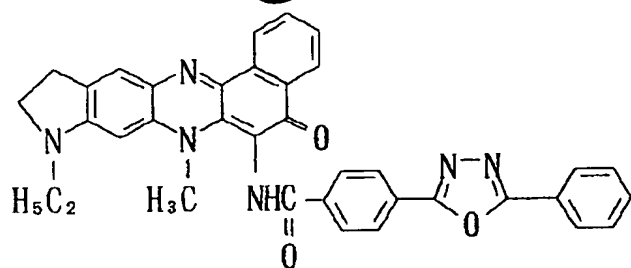


D - 10

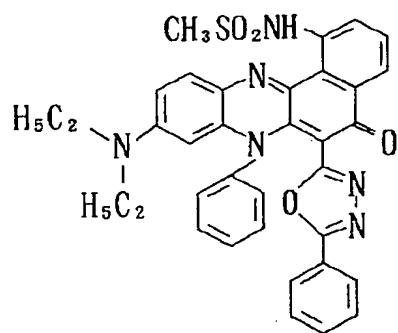


[0026]
[Formula 7]

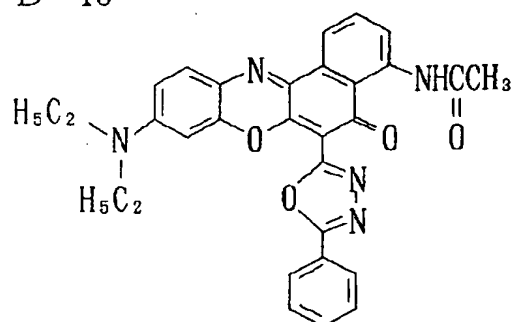
D-11



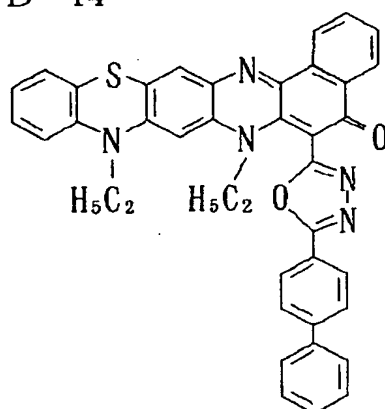
D-12



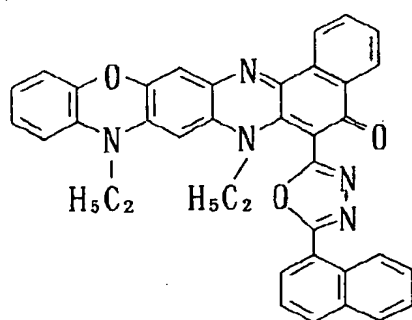
D-13



D-14



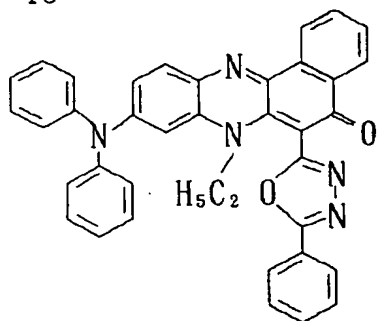
D-15



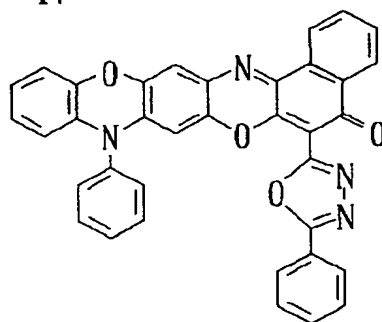
[0027]

[Formula 8]

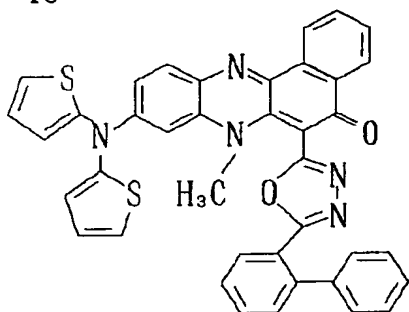
D-16



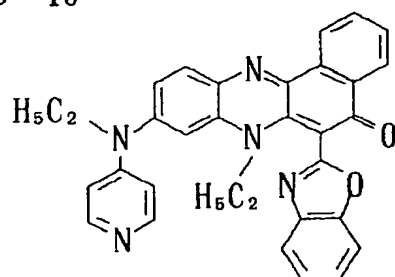
D-17



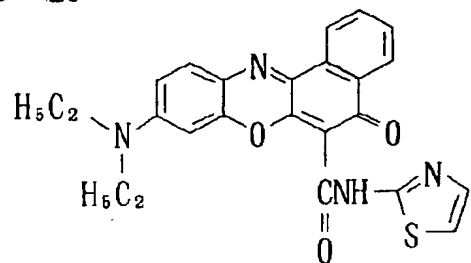
D-18



D-19



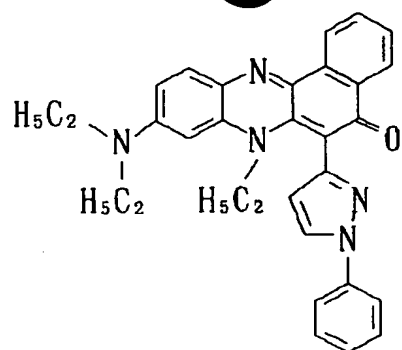
D-20



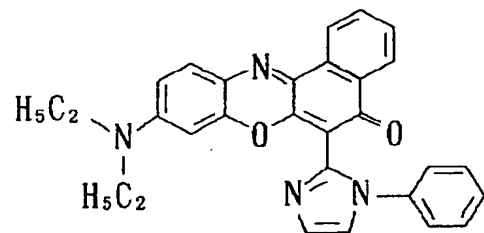
[0028]

[Formula 9]

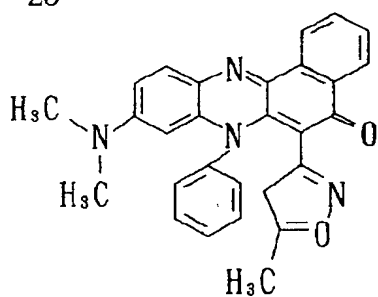
D - 21



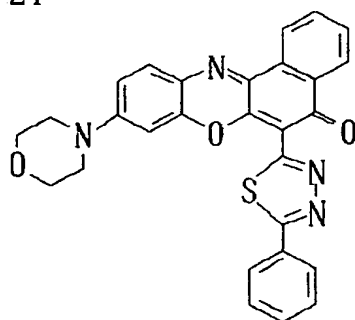
D - 22



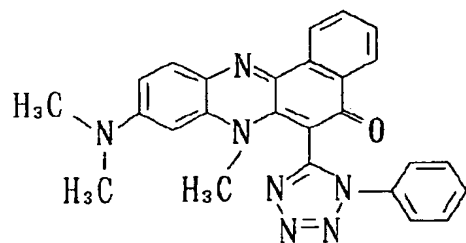
D - 23



D - 24



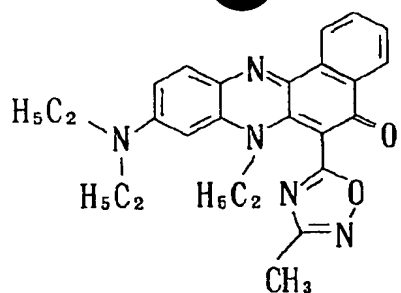
D - 25



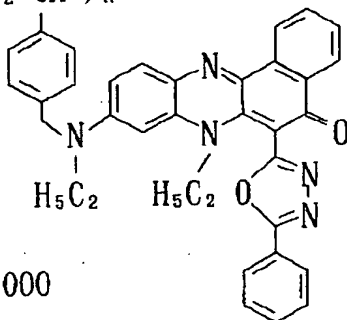
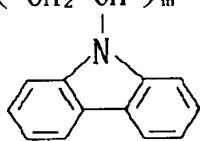
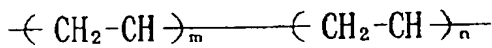
[0029]

[Formula 10]

D-26



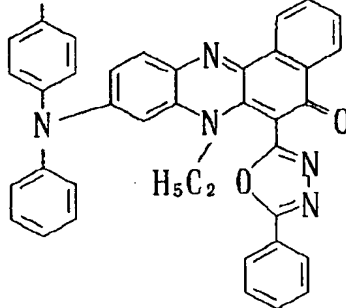
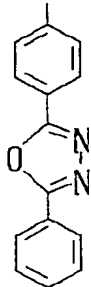
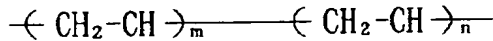
D-27



重量平均分子量 15,000

m:n=9:1(質量比)

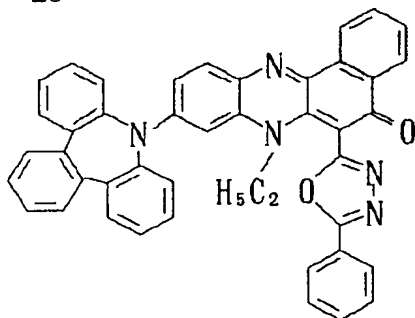
D-28



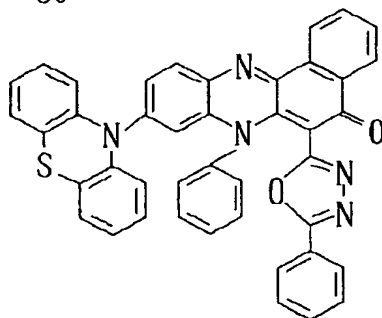
重量平均分子量 27,000

m:n=5:1(質量比)

D-29



D-30



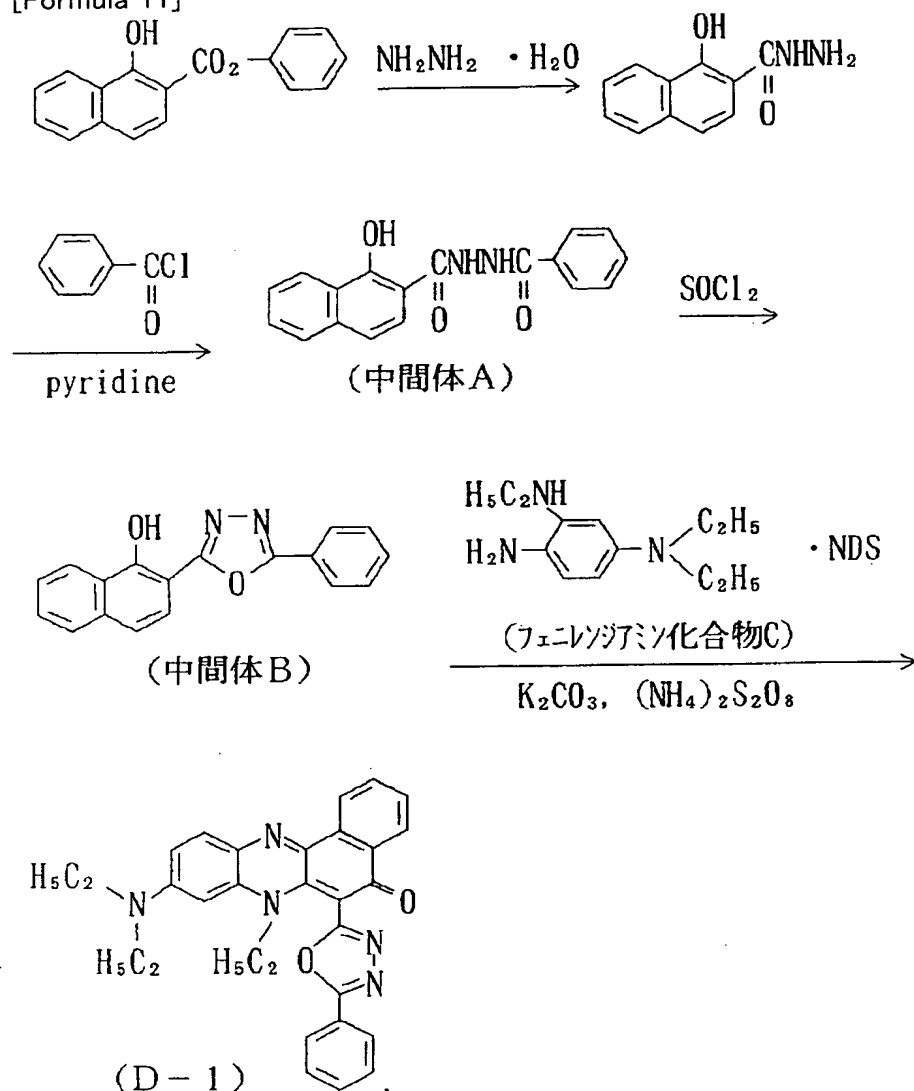
[0030] Next, the synthesis method of this invention compound is shown. Although this invention compound is compoundable by various approaches, the synthesis method to which oxidative coupling of a phenylenediamine or the amino naphthols is carried out to a naphthol and an aniline which an oxidizing agent is made to act and compound a phenylenediamine derivative and a naphthol derivative under an alkaline ambient atmosphere as the following synthetic examples showed, for example as a general synthesis method, the approach of reacting, cyclizing the

naphthol derivative expressed with o-nitrosophenol and intermediate field B, and compounding a product, etc. are mentioned.

[0031] A part of synthetic example of this invention compound is shown below.

Composition of a synthetic example-1 instantiation compound (D-1) [0032]

[Formula 11]

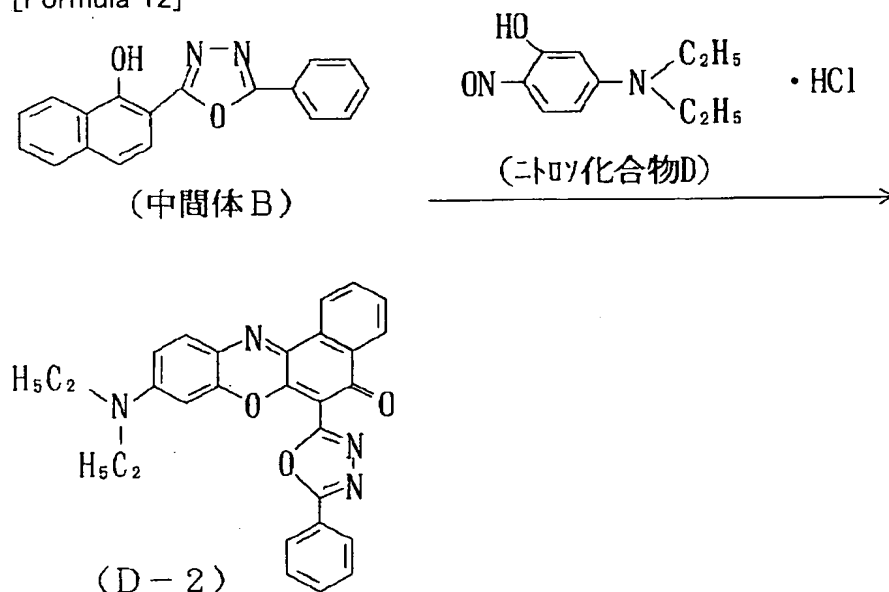


[0033] Addition stirring of the phenyl-1-hydroxy naphthoate 26.4g was carried out what dissolved 25.0g of hydrazine monohydrates in ethanol 50ml. The temperature of reaction mixture rose to about 40 degrees C. After stirring reaction mixture for further 1 hour, 100ml addition stirring of the water was carried out, and the depositing crystal was separated, it dried, and 15.7g of 1-hydroxy-2-naphth hydrazides was obtained. Next, pyridine 17.4g was added to what dissolved obtained 1-hydroxy-2-naphth hydrazide 10.1g in mixed liquor (dimethylacetamide 25ml and acetonitrile 25ml), and benzoyl chloride 15.5g was dropped at it below 10 degrees C. After returning reaction mixture to the room temperature gradually and stirring it for 1 hour, water was filled with reaction mixture and the depositing crystal was separated. By ethanol, after washing, it dried and 15.9g of intermediate fields A was obtained. Next, intermediate-field A 15.3g was added to 50ml of thionyl chlorides, and it heated at 70 degrees C, and stirred for 5 hours. It flowed into iced water after cooling reaction mixture radiationally, the depositing crystal was separated, and it washed and dried with the methanol. Chloroform developed and refined the obtained crystal in column chromatography, and 7.0g of intermediate fields B was obtained. Next, to what dissolved intermediate-product B 0.29g in 400ml of ethyl acetate, and methanol 200ml mixed liquor, what dissolved 2.1g of potassium carbonate in 100ml water was added, further, 1.4g sequential addition

of 1.5g and the ammonium persulfate was carried out, and the phenylenediamine compound C was stirred at 50 degrees C for 2 hours. The organic phase was separated and condensed by liquid separation actuation after reaction termination, it refined in column chromatography (chloroform/ethyl acetate = 9/1), and 0.27g of the target instantiation compounds D-1 was obtained. When the solution fluorescence spectrum of this compound was measured, it was PLmax=607nm (CHCl3).

Composition of a synthetic example-2 instantiation compound (D-2) [0034]

[Formula 12]



[0035] 1.44g and nitroso compound D2.31g were dissolved in dimethylformamide 20ml, and heating stirring of the intermediate product B was carried out at 100 degrees C for 12 hours. Reduced pressure distilling off of the dimethylformamide was carried out after reaction termination, the obtained residue was refined in column chromatography (chloroform/ethyl acetate = 9/1), and 0.12g of the target instantiation compounds D-2 was obtained. When the solution fluorescence spectrum of this compound was measured, it was PLmax=628nm (CHCl3). It compounded by the same approach as the synthetic instantiation compound D-1 of a synthetic example-3 instantiation compound (D-3) (PLmax=607nm (CHCl3)).

It compounded by the same approach as the synthetic instantiation compound D-2 of a synthetic example-4 instantiation compound (D-4) (PLmax=630nm (CHCl3)).

[0036] Next, the light emitting device containing the annular azine mold compound of this invention is explained. The annular azine mold compound of this invention is useful as a luminescent material of orange thru/or red, and it is desirable to use for a luminous layer and/or an electron hole transportation layer. Although especially the formation approach of the organic layer of the light emitting device containing the annular azine mold compound of this invention is not limited, approaches, such as resistance heating vacuum evaporatio, an electron beam, sputtering, a molecule laminated layers method, a coating method, the ink jet method, and print processes, are used, and resistance heating vacuum evaporatio and its coating method are desirable in respect of a property and manufacture.

[0037] The light emitting device of this invention is a component in which two or more organic compound thin films which contain a luminous layer or a luminous layer in inter-electrode [of the pair of an anode plate and cathode] were formed, may have a hole-injection layer besides a luminous layer, an electron hole transportation layer, an electron injection layer, an electronic transportation layer, a protective layer, etc., and may be equipped with the function of others [each class / these], respectively. Various ingredients can be used for formation of each class, respectively.

[0038] An anode plate can supply an electron hole to a hole-injection layer, an electron hole

transportation layer, a luminous layer, etc., a metal, an alloy, a metallic oxide, electrical conductivity compounds, or such mixture can be used, and a work function is an ingredient 4eV or more preferably. As an example, conductive metallic oxide, such as tin oxide, a zinc oxide, indium oxide, and indium tin oxide (ITO), To metals, such as gold, silver, chromium, and nickel, and a pan, or mixture or laminated material of these metals and conductive metallic oxide, Organic conductivity ingredients, such as inorganic conductivity matter, such as copper iodide and copper sulfide, the poly aniline, the poly thiophene, and polypyrrole, the laminated material of these and ITO, etc. are mentioned. Preferably It is conductive metallic oxide and ITO is desirable from points, such as productivity, high conductivity, and transparency, especially. Although the thickness of an anode plate is selectable suitably by the ingredient, usually the thing of the range of 10nm – 5 micrometers is desirable, and is 50nm – 1 micrometer more preferably, and it is 100nm – 500nm still more preferably.

[0039] What usually carried out the stratification of the anode plate on soda lime glass, alkali free glass, a transparence resin substrate, etc. is used. When using glass, in order to lessen the elution ion from glass, about the quality of the material, it is desirable to use alkali free glass. Moreover, when using soda lime glass, it is desirable to use what gave barrier coating sealant, such as a silica. If the thickness of a substrate is enough to maintain a mechanical strength, there will be especially no limit, but in using glass, it usually uses a thing 0.7mm or more preferably 0.2mm or more. Although various approaches are used for production of an anode plate with an ingredient, in ITO, film formation is carried out by approaches, such as an electron beam method, the sputtering method, resistance heating vacuum deposition, chemical reaction methods (sol-gel method etc.), and spreading of the distributed object of indium tin oxide, for example. By processing of washing and others, the driver voltage of a component is lowered or an anode plate can also raise luminous efficiency. For example, in ITO, UV-ozonization, plasma treatment, etc. are effective.

[0040] Cathode supplies an electron to an electron injection layer, an electronic transportation layer, a luminous layer, etc., and is chosen in consideration of adhesion with the layer which adjoins negative electrodes, such as an electron injection layer, an electronic transportation layer, and a luminous layer, ionization potential, stability, etc. As an ingredient of cathode, a metal, an alloy, a metal halogenide, a metallic oxide, an electrical conductivity compound, Or such mixture can be used and it is alkali metal (for example, it Li(s)) as an example. the fluorides, such as Na, K, and Cs, and alkaline earth metal (for example, Mg --) The fluorides, such as calcium, and gold, silver, lead, ARUNIUMU, sodium-potassium alloys, or those mixed metals, Lithium-aluminium alloys or those mixed metals, magnesium-silver alloys, or those mixed metals, Rare earth metals, such as an indium and ITTERIBIUMU, etc. are mentioned, a work function is an ingredient 4eV or less preferably, and they are aluminum, lithium-aluminium alloys or those mixed metals, magnesium-silver alloys, or those mixed metals more preferably. Cathode can also take the laminated structure not only containing the monolayer structure of the above-mentioned compound and mixture but the above-mentioned compound and mixture. Although the thickness of cathode is selectable suitably by the ingredient, usually the thing of the range of 10nm – 5 micrometers is desirable, and is 50nm – 1 micrometer more preferably, and it is 100nm – 1 micrometer still more preferably. Approaches, such as an electron beam method, the sputtering method, resistance heating vacuum deposition, and a coating method, are used for production of cathode, and vapor-depositing a metal alone can also vapor-deposit two or more components to coincidence. Furthermore, the alloy which is possible also for vapor-depositing two or more metals to coincidence, and forming an alloy electrode, and was adjusted beforehand may be made to vapor-deposit. The lower one of the sheet resistance of an anode plate and cathode is desirable, and below its hundreds of ohms / ** are desirable.

[0041] If the layer which has the function to in_which an electron can be poured in from cathode or an electron injection layer, and an electronic transportation layer, and the function, to which the poured-in charge is moved and the function offer an electron hole and the place of electronic recombination and make them emit light can be formed while the ingredient of a luminous layer can pour in an electron hole from an anode plate or a hole-injection layer, and an electron hole transportation layer at the time of electric-field impression, it is good anything.

Although the annular azine compound of this invention is preferably contained in a luminous layer, other luminescent material can also be used. For example, a benzo oxazole derivative, a benzimidazole derivative, a benzothiazole derivative, A styryl benzene derivative, a polyphenyl derivative, a diphenyl butadiene derivative, A tetra-phenyl butadiene derivative, the North America Free Trade Agreement RUIMIDO derivative, a coumarin derivative, A perylene derivative, a peri non derivative, an OKISA diazole derivative, an aldazine derivative, A PIRARIJIN derivative, a cyclopentadiene derivative, a bis-styryl anthracene derivative, The Quinacridone derivative, a pyrrolo pyridine derivative, a thiadiazolo pyridine derivative, A cyclopentadiene derivative, a styryl amine derivative, an aromatic dimethyldiyne compound, Polymer compounds [, such as the poly thiophene, polyphenylene, and polyphenylene vinylene,], such as various metal complexes represented by the metal complex of an eight-quinolinol derivative, an orthochromatic metal-ized complex, and the rare earth complex, etc. are mentioned. Although especially the thickness of a luminous layer is not limited, usually the thing of the range of 1nm - 5 micrometers is desirable, and is 5nm - 1 micrometer more preferably, and it is 10nm - 500nm still more preferably. although especially the formation approach of a luminous layer is not what is limited -- resistance heating vacuum evaporatio, an electron beam, sputtering, a molecule laminated layers method, coating methods (a spin coat method, the cast method, dip coating method, etc.), and LB -- approaches, such as law, the ink jet method, and print processes, are used, and they are resistance heating vacuum evaporatio and a coating method preferably.

[0042] What is necessary is just to have the ingredient of a hole-injection layer and an electron hole transportation layer in any of the function to pour in an electron hole from an anode plate, the function to convey an electron hole, and the function that carries out the obstruction of the electron poured in from cathode. As the example, a carbazole derivative, a triazole derivative, an oxazole derivative, An OKISA diazole derivative, an imidazole derivative, the poly aryl alkane derivative, A pyrazoline derivative, a pyrazolone derivative, a phenylenediamine derivative, An arylamine derivative, an amino permutation chalcone derivative, a styryl anthracene derivative, full -- me -- non -- a derivative, a hydrazone derivative, a stilbene derivative, and a silazane derivative -- An aromatic series tertiary-amine compound, a styryl amine compound, an aromatic series JIMECHIRI DIN system compound, Conductive polymer oligomer, such as a porphyrin system compound, a polysilane system compound, the Pori (N-vinylcarbazole) derivative, an aniline system copolymer, thiophene oligomer, and the poly thiophene, etc. is mentioned. Although especially the thickness of a hole-injection layer and an electron hole transportation layer is not limited, usually the thing of the range of 1nm - 5 micrometers is desirable, and is 5nm - 1 micrometer more preferably, and it is 10nm - 500nm still more preferably. A hole-injection layer and an electron hole transportation layer may be monolayer structures which consist of one sort of the ingredient mentioned above, or two sorts or more, and may be multilayer structure which consists of two or more layers of the same presentation or a different-species presentation. as the formation approach of a hole-injection layer and an electron hole transportation layer -- vacuum evaporation technique and LB -- law, the ink jet method, print processes, and the approaches (a spin coat method, the cast method, dip coating method, etc.) of dissolving or distributing a solvent and coating it with said hole-injection transportation agent are used. In the case of a coating method, it can dissolve or distribute with a resinous principle, and a polyvinyl chloride, a polycarbonate, polystyrene, polymethylmethacrylate, poly butyl methacrylate, polyester, polysulfone, polyphenylene oxide, polybutadiene, Pori (N-vinylcarbazole), hydrocarbon resin, ketone resin, phenoxy resin, a polyamide, ethyl cellulose, vinyl acetate, ABS plastics, polyurethane, melamine resin, an unsaturated polyester resin, alkyd resin, an epoxy resin, silicon resin, etc. are mentioned as a resinous principle.

[0043] What is necessary is just to have the ingredient of an electron injection layer and an electronic transportation layer in any of the function to pour in an electron from cathode, the function to convey an electron, and the function that carries out the obstruction of the electron hole poured in from the anode plate. As the example, a triazole derivative, an oxazole derivative, an OKISA diazole derivative, full -- me -- non -- a derivative, an anthra quinodimethan derivative, and an anthrone derivative -- A diphenyl quinone derivative, a thiopyran dioxide

derivative, a Calvi diimide derivative, Heterocycle tetracarboxylic acid anhydrides, such as a full ORENIRIDEN methane derivative, a JISUCHIRIRU pyrazine derivative, and naphthalene perylene, The various metal complexes represented by the metal complex which makes a ligand the metal complex of a phthalocyanine derivative and an eight-quinolinol derivative, a metal phthalocyanine and benzo oxazole, and benzothiazole are mentioned. It is the electronic transportation ingredient which has condensation heterocycle structure preferably as an electronic transportation ingredient combined with this component, is specifically the thing of 11 to Japanese-Patent-Application-No. 207957 publication, and is still more specifically this patent general formula (IX). Although especially the thickness of an electron injection layer and an electronic transportation layer is not limited, usually the thing of the range of 1nm - 5 micrometers is desirable, and is 5nm - 1 micrometer more preferably, and it is 10nm - 500nm still more preferably. An electron injection layer and an electronic transportation layer may be monolayer structures which consist of one sort of the ingredient mentioned above, or two sorts or more, and may be multilayer structure which consists of two or more layers of the same presentation or a different-species presentation. as the formation approach of an electron injection layer and an electronic transportation layer -- vacuum evaporation technique and LB - law, the ink jet method, print processes, the approaches (a spin coat method, the cast method, dip coating method, etc.) of dissolving or distributing a solvent and coating it with said electron injection transportation agent, etc. are used. In the case of a coating method, it can dissolve or distribute with a resinous principle, and what was illustrated as a resinous principle in the case of for example, the hole-injection transportation layer can be applied.

[0044] What is necessary is just to have the function which inhibits that what promotes component degradation of moisture, oxygen, etc. as an ingredient of a protective layer enters in a component. As the example, In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, aluminum, Metals, such as Ti and nickel, MgO, SiO and SiO₂, and aluminum 2O₃, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe 2O₃, Y₂O₃, and TiO₂ etc. -- a metallic oxide -- MgF₂, LiF, AlF₃, and CaF₂ etc. -- a metal fluoride and polyethylene -- Polypropylene, polymethylmethacrylate, polyimide, poly urea, Polytetrafluoroethylene, polychlorotrifluoroethylene resin, poly dichlorodifluoroethene, The copolymer of chlorotrifluoroethylene and dichlorodifluoroethene, The copolymer which is made to carry out copolymerization of the monomer mixture containing tetrafluoroethylene and at least one sort of comonomers, and is obtained, the fluorine-containing copolymer which has cyclic structure in a copolymerization principal chain, the absorptivity matter of 1% or more of water absorption, the dampproof matter of 0.1% or less of water absorption, etc. are mentioned. the formation approach of a protective layer -- especially -- limitation -- there is nothing -- for example, a vacuum deposition method, the sputtering method, a reactive sputtering method, and MBE (molecular beam epitaxy) -- law, the ionized cluster beam method, the ion plating method, a plasma polymerization method (the high-frequency excitation ion plating method), a plasma-CVD method, a laser CVD method, a heat CVD method, a gas source CVD method, a coating method, and the ink jet method are applicable.

[0045]

[Example] Although an example is given to below and this invention is concretely explained to it, thereby, this invention is not limited.

What produced ITO by the thickness of 150nm on the example 125mmx25mmx0.7mm glass substrate (Tokyo Sanyo Vacuum Co., Ltd. make) was used as the transparence support substrate. The organic layer was vapor-deposited for this transparence support substrate under the condition of a substrate temperature room temperature in following order in the vacuum of 10⁻³ to ten to 4 Pa after etching and washing. first, a copper phthalocyanine -- about 10nm -- vapor-depositing -- a degree -- TPD (N, N'-screw (3-methylphenyl)-N, N'-diphenyl benzidine) about 40nm -- it vapor-deposits and then becomes about 40nm of thickness in a second in the evaporation rate of 0.004nm/second, and 0.4nm /, respectively about a compound given in Table 1, and Alq (tris (8-hydroxyquinolate) aluminum) -- as -- vapor codeposition -- carrying out -- further -- as the fourth layer About 20nm was independently vapor-deposited for Alq. After installing the mask (mask with which luminescence area is set to 5mmx5mm) which carried out patterning on the organic thin film and carrying out 250nm vapor codeposition of

magnesium:silver =10:1 within vacuum evaporation equipment, 300nm of silver was vapor-deposited and the component was produced. using TOYO source major unit 2400 mold, a direct-current constant voltage is impressed to an EL element, and light is emitted -- making -- the brightness -- luminance-meter BM-8 of TOPCON CORP., and luminescence wavelength -- the Hamamatsu Photonics make -- it measured using spectrum analyzer PMA-11. Moreover, the closure sample was created about component endurance, the constant current drive was carried out by initial brightness 100 cd/m² for 1 hour, and the brightness maintenance factor was evaluated. The result is shown in Table 1.

[0046]

[Table 1]

表 1

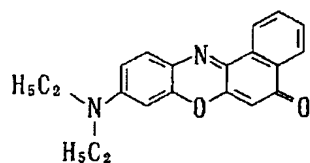
素子 No.	化合物	最高輝度 (cd/m ²)	駆動電圧 (V)	発光波長 $\lambda_{max}(nm)$	CIE 色度座標 (x, y)	耐久性 輝度維持率
1 0 1	比較化合物 A 本発明化合物	100	16	635	(0.64, 0.33)	×
1 0 2	D-1	3500	15	600	(0.56, 0.43)	○
1 0 3	D-2	1500	15	635	(0.62, 0.31)	○
1 0 4	D-4	900	14	640	(0.64, 0.33)	○
1 0 5	D-8	750	14	648	(0.64, 0.34)	△

[0047]

O : -- 60% or less of 60 - 80% [of 80% / of brightness maintenance factors / or more
** : brightness maintenance factors] x : brightness maintenance factors [0048]

[Formula 13]

比較化合物 A



ナイルレッド

[0049] Carrying out high brightness luminescence of this invention compound compared with the Nile red (comparison compound A), and excelling in endurance was shown so that clearly from the result of Table 1. Moreover, luminescence excellent in red color purity is possible.

[0050] After vapor-depositing TPD for an ITO substrate about 40nm of thickness after etching and washing like example 2 example 1, about 40nm of compounds given in Table 2 was vapor-deposited, and Alq was further vapor-deposited so that it might become about 20nm of thickness. Subsequently, it evaluated by vapor-depositing cathode like an example 1. A result is shown in Table 2.

[0051]

[Table 2]

表 2

素子 No.	化合物	最高輝度 (cd/m ²)	駆動電圧 (V)	発光波長 λ_{\max} (nm)	CIE 色度座標 (x, y)
2 0 1	比較化合物 A 本発明化合物	40	15	660	(0.67, 0.33)
2 0 2	D-1	140	13	638	(0.64, 0.33)
2 0 3	D-2	110	14	650	(0.66, 0.33)

[0052] Even if it uses this compound independently as a luminous layer, it turns out that high brightness luminescence is carried out compared with the Nile red, so that clearly from the result of Table 2. Moreover, luminescence excellent in color purity is possible.

Like example 3 example 1, after etching and washing, 0.5mg of compounds Pori (N-vinylcarbazole) 40mg, PBD(2-(4-biphenyl)- 5-(4-tert-buthylphenyl)- 1, 3, 4-OKISA diazole) 12mg, and given in Table 3 was dissolved in 1,2-dichloroethane 3ml, and the spin coat of the ITO substrate was carried out on the washed ITO substrate. The thickness of the generated organic thin film was about 100nm. Subsequently, it evaluated by vapor-depositing cathode like an example 1. A result is shown in Table 3.

[0053]

[Table 3]

表 3

素子 No.	化合物	最高輝度 (cd/m ²)	駆動電圧 (V)	発光波長 λ_{\max} (nm)	CIE 色度座標 (x, y)
3 0 1	比較化合物 A 本発明化合物	25	18	603	(0.59, 0.40)
3 0 2	D-1	700	18	610	(0.60, 0.40)
3 0 3	D-2	500	18	630	(0.63, 0.35)
3 0 4	D-4	350	18	612	(0.61, 0.39)
3 0 5	D-8	200	17	635	(0.64, 0.33)

[0054] A low-battery drive and high brightness luminescence are [in / at the component using the compound of this invention / a spreading method with usually low luminescence brightness] possible so that clearly from the result of Table 3.

[0055] It is Pori (N-vinylcarbazole) 40mg, 2, and 5-screw (1-naphthyl) on the ITO glass substrate etched and washed like example 4 example 1. - 1, 3, and 4-OKISA diazole 12mg, tetra-phenyl butadiene 10mg, and instantiation compound D-1 of this invention The spin coat of the solution which dissolved 0.1mg in 1,2-dichloroethane 3ml was carried out. The thickness of the organic layer at this time was about 120nm. Subsequently, cathode was vapor-deposited like the example 1. When direct current voltage was impressed to this component by having used the Mg:Ag electrode as cathode, having used the ITO electrode as the anode plate and the luminescence property was investigated, white luminescence (brightness 1800 cd/m²) of = (0.35 0.34) was obtained on the CIE chromaticity diagram (x y) by 15V, and it turned out that it is effective in white luminescence.

[0056]

[Effect of the Invention] The organic EL device containing the annular azine compound of this invention enables high red EL luminescence of high brightness and color purity compared with the former, and gives the component which is excellent in the shape of a field, and is excellent in endurance. Especially, also by the low spreading method of luminescence brightness, a good luminescence property is acquired and advantageous component production is usually attained in

respect of a manufacturing cost etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-261677

(P2001-261677A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
C 0 7 D 403/04		C 0 7 D 403/04	2 G 0 5 4
413/04		413/04	4 C 0 6 3
413/12		413/12	4 C 0 6 5
413/14		413/14	4 C 0 7 2
417/04		417/04	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-70559(P2000-70559)

(22) 出願日 平成12年3月14日 (2000.3.14)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 新居 一巳

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

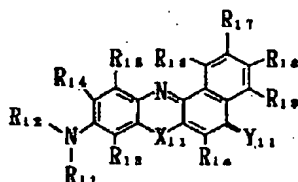
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光素子材料、それを使用した発光素子及び環状アジン化合物

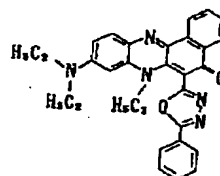
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】低電圧駆動で高輝度、高効率の発光が可能で、繰り返し使用時での安定性に優れ、均質面状発光可能な橙色～赤色発光素子(材料)を提供する。

【解決手段】式1の環状アジン化合物を用いる。



1



2

式1中、X₁₁は酸素原子、硫黄原子またはN-R_xを表し、Y₁₁は酸素原子、または硫黄原子を表し、R₁₁～R₁₉、R_{1a}、R_xは同一または異なっていても良く、それぞれ水素原子または置換基を表す。但し、R₁₁～R₁₉、R_{1a}、およびR_xの少なくとも1つは電子輸送性ヘテロ環基を含有する。

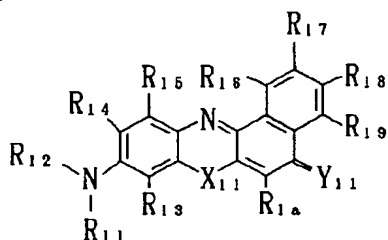
具体例を式2に示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表される化合物であることを特徴とする発光素子材料。

一般式(I)

【化1】

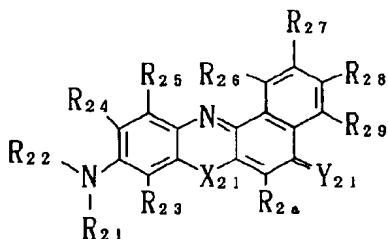


式中、X₁₁は酸素原子、硫黄原子またはN-R_xを表し、Y₁₁は酸素原子、または硫黄原子を表し、R₁₁~R₁₉、R_xは同一または異なっているいても良く、それぞれ水素原子または置換基を表す。但し、R₁₁~R₁₉、R₁、およびR_xの少なくとも1つは電子輸送性ヘテロ環基を含有する。

【請求項2】 下記一般式(II)の構造を有する環状アジン化合物。

一般式(II)

【化2】



式中、X₂₁は酸素原子、硫黄原子またはN-R_xを表し、Y₂₁は酸素原子、または硫黄原子を表し、R₂₁~R₂₉、R_xは同一または異なっているいても良く、それぞれ水素原子または置換基を表す。R₂は置換基を有しても良いオキサジアゾリル基を表す。

【請求項3】 電極間に少なくとも一層の有機薄膜を含有する発光素子において、請求項1ないし2に記載の一般式(I)ないし一般式(II)で表される化合物を少なくとも一つ有することを特徴とする発光素子。

【請求項4】 一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した発光素子において、少なくとも一層が請求項1ないし2に記載の一般式(I)ないし一般式(II)で表される化合物をポリマー中に分散した層であることを特徴とする発光素子。

【請求項5】 一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項1ないし2に記載の一般式(I)ないし一般式(II)で表される化合物もしくは該化合物の含有物を塗布することに

よって形成された層であることを特徴とする発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フィルター用染料、色変換フィルター、写真感光材料染料、増感色素、バルブ染色用染料、レーザー色素、医療診断用蛍光薬剤、発光素子用材料等として用いるに適した化合物および、それらを用いた発光素子に関する。

【0002】

10 【従来の技術】有機物質を使用した有機電界発光(EL)素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に有機発光素子は、発光層及び該層を挟んだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入される。更に、この電子と正孔が発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

20 【0003】従来の有機発光素子は、駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かったが、近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され(アブライド フィジックス レターズ、51巻、913頁、1987年)、関心を集めている。この方法は、電子輸送層として金属キレート錯体を、発光層として蛍光化合物、正孔輸送層としてアミン化合物を使用して、高輝度の緑色発光を得ている。また、フルカラーディスプレイ、光源としての利用を考えた場合、実用上は三原色あるいは白色を出す必要があり、蛍光色素をドーブル望む色を発光させる素子が報告されている(ジャーナル オブ アブライド フィジックス、65巻、3610頁、1989年)。この手法は、単独で発光層として用いると濃度消光が大きく高効率発光が困難な赤色発光色素において特に有効であり、良好な色純度、高輝度を達成している。フルカラーディスプレイ、および、バックライトなどに有機ELを適用するためには、適度な波長で発光し、耐久性に優れた蛍光色素開発が必要であり、耐久性、発光効率の点で特に赤色蛍光色素の開発が望ま

30 40 50 【0004】有機発光素子に用いられている赤色蛍光色素としては、例えば4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(4-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン(DCM)をドーブすることによって赤橙色の発光を得ているが、色純度が低い、耐久性が低いなどの問題があり、実用に供し得なかった。また、ナイルレッドが知られているが、色相が短波であること、発光輝度が低いこと、及び耐久性に優れない、などの問題があった。また、同様に蛍光性材料をドーブすることによって緑色より長波に発光するEL素子が種々開発されているもの

の、いずれも赤色発光としては色純度が低く、また十分な発光輝度は有していないといった大きな問題を持っていた。また、従来の赤色蛍光色素を用いたEL素子では耐久性が低いといった問題も抱えていた。

【0005】一方、有機EL素子において高輝度発光を実現しているものは有機物質を真空蒸着によって積層している素子であるが、製造工程の簡略化、加工性、大面積化等の観点から塗布方式による素子作製が望ましい。しかしながら、従来の塗布方式で作製した素子では発光輝度、発光効率の点で蒸着方式で作製した素子に劣っており、高輝度、高効率発光化が大きな課題となっていた。また、有機低分子化合物を有機ポリマー媒体に分散して塗布した素子では、長時間発光させた場合有機低分子化合物が凝集するなどの原因により均質な面状発光が難しいといった課題があった。

【0006】また、近年、フィルター用染料、色変換フィルター、写真感光材料染料、増感色素、バルブ染色用染料、レーザー色素、医療診断用蛍光薬剤、有機発光素子用材料等に蛍光を有する物質が種々用いられ、その需要が高まっているが、蛍光強度が強く、橙色から赤色の長波発光可能な蛍光色素はあまりなく、新たな材料開発が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の目的は、低電圧駆動で高輝度、高効率の発光が可能で、繰り返し使用時の安定性に優れ、均質な面状発光可能な橙色～赤色発光素子用材料および発光素子の提供にある。本発明の第二の目的は、塗布方式で作製しても高輝度、高効率発光可能な発光素子材料およびそれを用いた発光素子の提供にある。本発明の第三の目的は蛍光強度の強い橙色から赤色に蛍光を有する新規な化合物を提供することにある。

【0008】

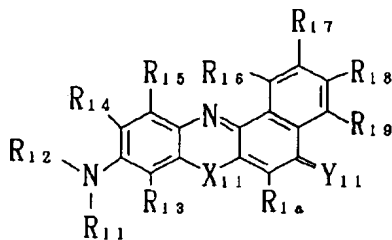
【課題を解決するための手段】この課題は下記手段によって達成された。

【1】下記一般式(I)で表される化合物であることを特徴とする発光素子材料。

一般式(I)

【0009】

【化3】



【0010】式中、X₁₁は酸素原子、硫黄原子またはN-R_xを表し、Y₁₁は酸素原子、または硫黄原子を表

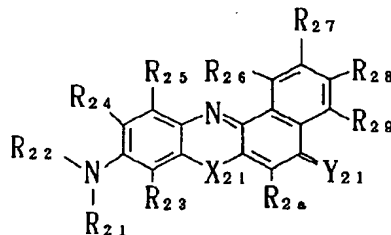
し、R₁₁～R₁₉、R_{1x}、R_xは同一または異なっても良く、それぞれ水素原子または置換基を表す。但し、R₁₁～R₁₉、R_{1x}、およびR_xの少なくとも1つは電子輸送性ヘテロ環基を含有する。

【2】下記一般式(II)の構造を有する環状アジン化合物。

一般式(II)

【0011】

【化4】



【0012】式中、X₂₁は酸素原子、硫黄原子またはN-R_xを表し、Y₂₁は酸素原子、または硫黄原子を表し、R₂₁～R₂₉、R_xは同一または異なっても良く、それぞれ水素原子または置換基を表す。R_{2x}は置換基を有しても良いオキサジアゾリル基を表す。

【3】電極間に少なくとも一層の有機薄膜を含有する発光素子において、【1】ないし【2】に記載の一般式(I)ないし一般式(II)で表される化合物を少なくとも一つ有することを特徴とする発光素子。

【4】一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した発光素子において、少なくとも一層が【1】ないし【2】の一般式(I)ないし一般式(II)で表される化合物をポリマー中に分散した層であることを特徴とする発光素子。

【5】一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が【1】ないし

【2】に記載の一般式(I)ないし一般式(II)で表される化合物もしくは該化合物の含有物を塗布することによって形成された層であることを特徴とする発光素子。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。一般式(I)について説明する。X₁₁は酸素原子、硫黄原子またはN-R_xを表し、Y₁₁は酸素原子、または硫黄原子を表す。X₁₁は好ましくは酸素原子またはN-R_xを表し、Y₁₁は好ましくは酸素原子を表す。R₁₁～R₁₉、R_{1x}、R_xは同一または異なっても良く、それぞれ水素原子または置換基を表す。置換基としては、例えばアルキル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメチル、エチル、i s o -プロピル、t e r . t -ブチル、n -オクチル、n -デシル、n -ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シ

クロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~10、特に好ましくは炭素数0~6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ヒバロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~10であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スル

ファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~16、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリン、チオフェン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ビリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデンなどが挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは3~30、特に好ましくは3~24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。))などが挙げられる。これらの置換基は

更に置換されてもよい。

【0014】 R_{13} 、 R_{19} の各置換基は、それぞれ結合して環を形成してもよく、形成される環として好ましくは5～6員環の脂環、ヘテロ環または芳香環である。 R_{13} は好ましくは炭素数1～20の無置換または置換のアルキル基、炭素数6～20の無置換または置換のアリール基、炭素数2～20の無置換または置換のヘテロ環基を表す。

【0015】 R_{11} 、 R_{12} として好ましくは、炭素数1～20の無置換または置換のアルキル基、炭素数6～20の無置換または置換のアリール基、炭素数2～20のヘテロ環基であり、 R_{13} または R_{14} とそれぞれ結合して環（好ましくは5～6員の脂環）を形成してもよく、例えばインドリン環、テトラヒドロキノリン環、ジュロリジン環、フェノキサジン環、フェノチアジン環などが挙げられる。また、 R_{11} と R_{12} で連結して環を形成しても良く、例えばピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、アゼピン環、カルバゾール環などが挙げられる。 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} として好ましくは水素原子、炭素数1～20の置換または無置換のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～20の置換または無置換のアルコキシ基、無置換のアミノ基、炭素数1～20の置換アミノ基である。特に好ましくは、水素原子、炭素数1～10の置換または無置換のアルキル基、炭素数1～10の置換または無置換のアルコキシ基である。

【0016】 R_{16} ～ R_{19} は好ましくは、水素原子、炭素数2～20のヘテロ環基、ハロゲン原子、炭素数1～30の置換カルボニル基、炭素数1～30のアルキルアミノ基、炭素数6～30のアリールアミノ基、炭素数1～30のスルホニルアミノ基、炭素数2～30のアシルアミノ基、炭素数1～30のウレイド基、炭素数2～30のアルコキシカルボニルアミノ基、炭素数7～30のアリールオキシカルボニルアミノ基、炭素数1～30のカルバモイルアミノ基、炭素数1～30のスルファモイルアミノ基が挙げられる。置換カルボニル基の置換基としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアミノ基、アルキルアミノ基が挙げられる。特に好ましくは水素原子、炭素数1～20のアシルアミノ基、炭素数1～20のウレイド基、炭素数2～20のアルコキシカルボニルアミノ基、炭素数7～20のアリールオキシカルボニルアミノ基である。

【0017】 R_{10} として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、無置換アミノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、リン酸アミド基、アシル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルファモイル基、シアノ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、ヘ

テロ環基、無置換アミノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アシル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルファモイル基、シアノ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子、ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アシル基、カルバモイル基、シアノ基であり、特に好ましくはヘテロ環基である。

【0018】 R_{11} ないし R_{19} 、 R_{10} 、 R_{20} の少なくとも1つは電子輸送性ヘテロ環基を含有し、電子輸送性ヘテロ環基として好ましくは窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなるヘテロ原子を少なくとも2つ持つ5ないし6員の芳香族ヘテロ環である。電子輸送性ヘテロ環基は更に縮環を形成しても良く、置換されていても良い。電子輸送性ヘテロ環の好ましい具体例としてはピラゾール、単環イミダゾール、イソオキサゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、単環チアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、ベンズイソオキサゾール、ベンズオキサゾールが挙げられ、更に好ましくはイソオキサゾール、オキサゾール、1, 2, 4-オキサジアゾール、1, 3, 4-オキサジアゾールを表す。電子輸送性ヘテロ環基の置換位置は好ましくは R_{10} である。

【0019】次に、一般式(II)について説明する。 X_{21} 、 Y_{21} 、 R_{21} ないし R_{29} は一般式(I)の X_{11} 、 Y_{11} 、 R_{11} ないし R_{19} と同義であり、好ましい範囲も同義である。 R_{20} はオキサジアゾリル基を表し、さらに置換されていても良い。置換基としては一般式(I)の R_{10} が表す置換基と同義であり、更に置換されていても良い。置換基は、好ましくは脂肪族炭化水素基、アリール基、ヘテロ環基を表す。

【0020】また、一般式(I)～(II)で表される化合物は低分子量化合物であっても良いし、一般式(I)～(II)で表される残基がポリマー主鎖に接続された高分子量化合物（好ましくは重量平均分子量1000～5000000、特に好ましくは5000～2000000、さらに好ましくは10000～10000000）もしくは、一般式(I)～(II)の骨格を主鎖にもつ高分子量化合物（好ましくは重量平均分子量1000～5000000、特に好ましくは5000～2000000、更に好ましくは10000～10000000）であってもよい。高分子量化合物の場合は、ホモポリマーであっても良いし、他のモノマーとの共重合体であっても良い。一般式(I)～(II)で表される化合物としては、好ましくは、低分子量化合物である。また、一般式(I)～(II)は便宜的に極限構造式で表しているが、その互変異性体であってもよい。

【0021】以下に一般式(I)～(II)の置換基の好

ましい組み合わせについて説明する。一般式(I)の好ましい組み合わせは X_{11} は酸素原子または $N-R_x$ を表し、 Y_{11} は酸素原子を表す。 R_x は炭素数1~20の無置換または置換のアルキル基、炭素数6~20の無置換または置換アリール基、炭素数2~20の無置換または置換のヘテロ環基である。 R_{11} 、 R_{12} は炭素数1~20の無置換または置換のアルキル基、炭素数6~20の無置換または置換アリール基、炭素数2~20の無置換または置換のヘテロ環基であり、 R_{13} または R_{14} とそれぞれ結合して環(好ましくは5~6員の脂環)を形成してもよく、例えばインドリン環、テトラヒドロキノリン環、ジュロリジン環、フェノキサジン環、フェノチアジン環を形成しても良い。また、 R_{11} と R_{12} で連結して環を形成しても良く、例えばピロリジン環、ビペリジン環、モルホリン環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、アゼピン環、カルバゾール環などが挙げられる。 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} は水素原子、炭素数2~20の無置換または置換のヘテロ環基、炭素数1~20の置換または無置換のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1~20の置換または無置換のアルコキシ基、無置換のアミノ基、炭素数1~20の置換アミノ基であり、 R_{16} ~ R_{19} は、水素原子、炭素数2~20の無置換または置換のヘテロ環基、ハロゲン原子、炭素数1~30の置換カルボニル基、炭素数1~30のアルキルアミノ基、炭素数6~30のアリールアミノ基、炭素数1~30のスルホニルアミノ基、炭素数2~30のアシルアミノ基、炭素数1~30のウレイド基、炭素数2~20のアルコキシカルボニルアミノ基、炭素数7~30のアリールオキシカルボニルアミノ基、炭素数1~30のカルバモイルアミノ基、炭素数1~30のスルファモイルアミノ基が挙げられる。 R_{20} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、無置換アミノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、リン酸アミド基、アシル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルファモイル基、シアノ基、ハロゲン原子を表す。ヘテロ環として好ましくはピラゾール、イミダゾール、イソオキサゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、チアジアゾール、トリ

アゾール、ベンズイソオキサゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾオキサゾールが挙げられ、更に好ましくはイソオキサゾール、オキサゾール、1, 2, 4-オキサジアゾール、1, 3, 4-オキサジアゾールを表す。更に好ましい組み合わせとしては R_{11} 、 R_{12} は炭素数1~20の無置換または置換のアルキル基、炭素数6~20の無置換または置換アリール基であり、 R_{13} または R_{14} とそれぞれ結合して環(好ましくは5~6員の脂環)を形成してもよく、例えばインドリン環、テトラヒドロキノリン環、ジュロリジン環を形成しても良い。また、 R_{11} と R_{12} で連結して環を形成しても良く、例えばピロリジン環、ビペリジン環、モルホリン環などが挙げられる。 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} は水素原子、炭素数1~20の置換または無置換のアルキル基、炭素数1~20の置換または無置換のアルコキシ基であり、 R_{16} ~ R_{19} は、水素原子、炭素数1~20のスルホニルアミノ基、炭素数2~20のアシルアミノ基、炭素数1~20のウレイド基、炭素数2~20のアルコキシカルボニルアミノ基、炭素数7~20のアリールオキシカルボニルアミノ基、炭素数1~20のカルバモイルアミノ基、炭素数1~20のスルファモイルアミノ基である。 R_{20} はヘテロ環基を表し、ヘテロ環として好ましくはピラゾール、イミダゾール、イソオキサゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、ベンズイソオキサゾール、ベンズオキサゾールが挙げられ、更に好ましくはイソオキサゾール、オキサゾール、1, 2, 4-オキサジアゾール、1, 3, 4-オキサジアゾールを表す。特に好ましくは R_{13} 、ないし R_{19} は水素原子である。

【0022】一般式(II)の好ましい組み合わせは X_{21} 、 Y_{21} 、 R_{21} ないし R_{29} は一般式(I)の好ましい組合せと同義であり、 R_{20} はオキサジアゾリル基であり、さらに置換されていても良い。置換基としては一般式(I)の R_{10} が表す置換基と同義であり、好ましくは炭素数1~20の脂肪族炭化水素基、炭素数6~20のアリール基、炭素数2~20のヘテロ環基を表す。

【0023】次に、一般式(I)の化合物例を示すが、本発明はこれに限定されない。

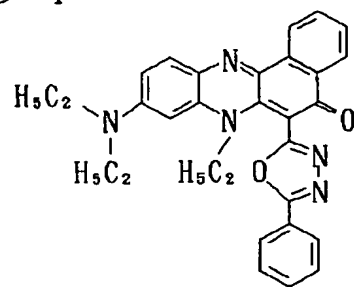
【0024】

【化5】

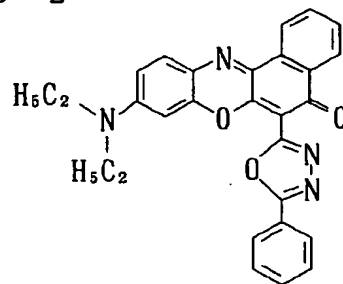
(7)

特開2001-261677

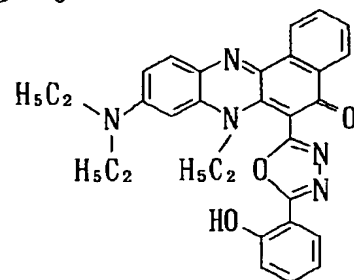
11
D-1



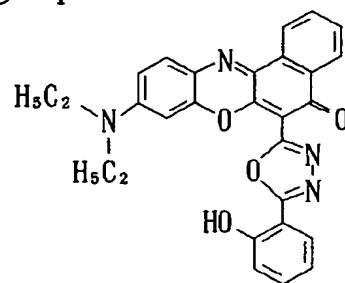
D-2



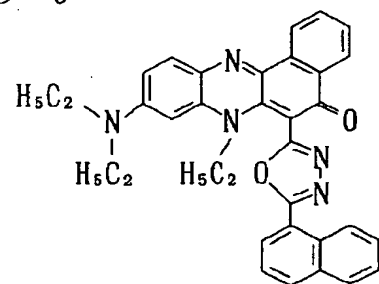
D-3



D-4

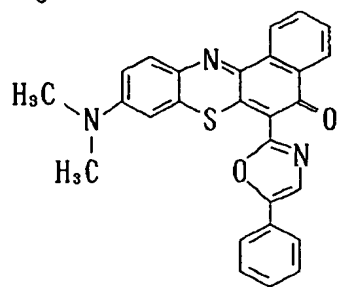


D-5

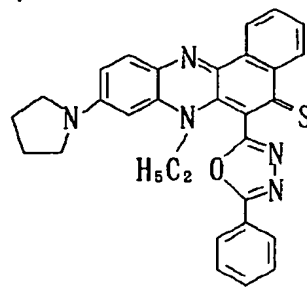


【0025】

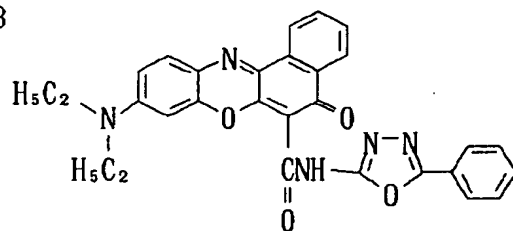
【化6】

D-6¹³

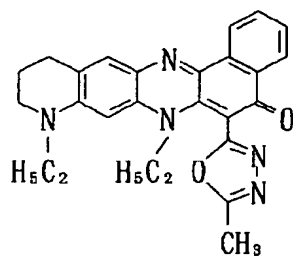
D-7



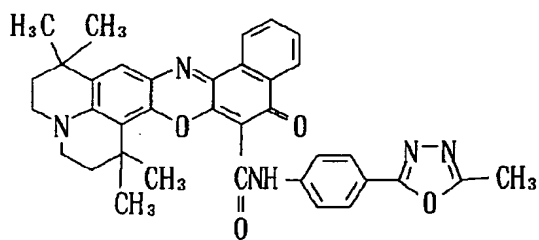
D-8



D-9



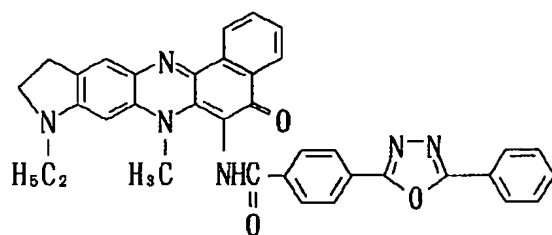
D-10



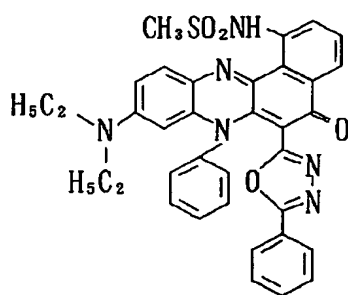
(9)

特開2001-261677

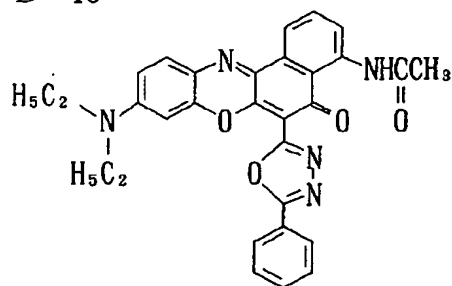
16

D-11¹⁵

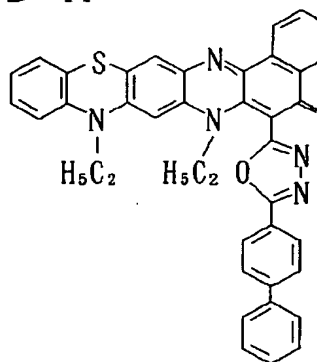
D-12



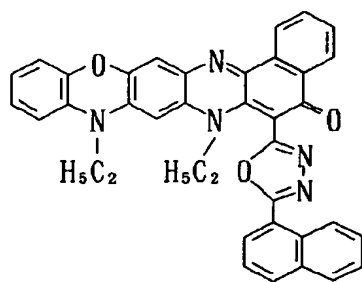
D-13



D-14



D-15



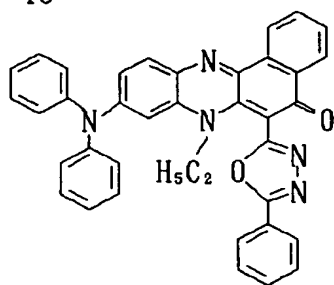
[0027]

[化8]

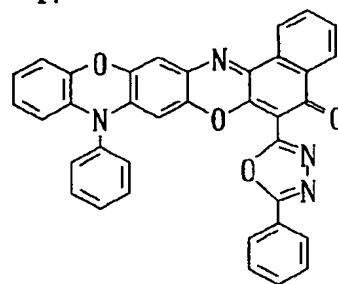
(10)

特開2001-261677

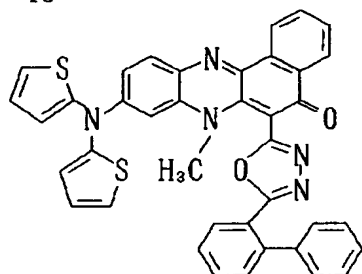
17
D-16



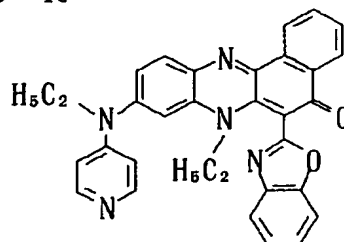
D-17



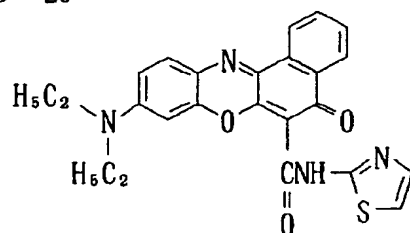
D-18



D-19

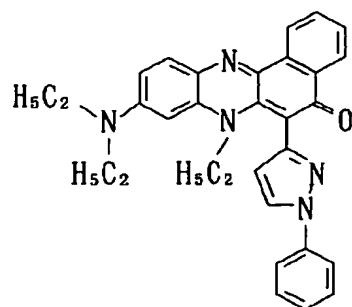


D-20

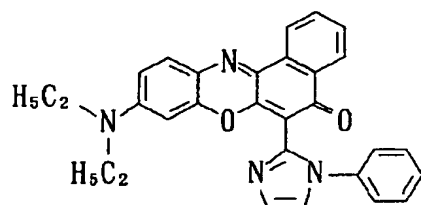


[0028]

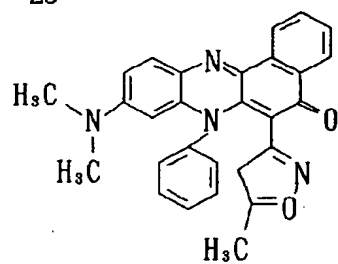
[化9]

D-21¹⁹

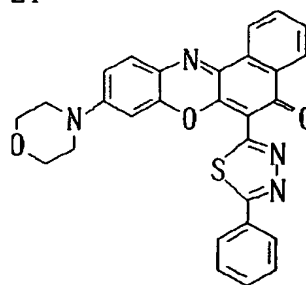
D-22



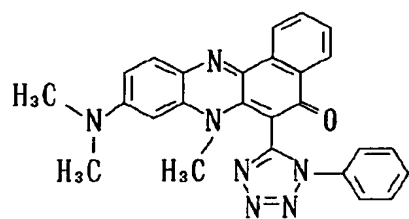
D-23



D-24



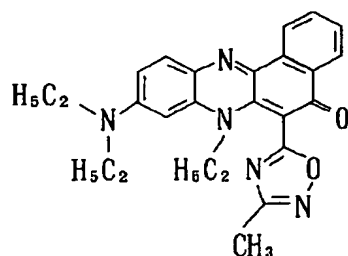
D-25



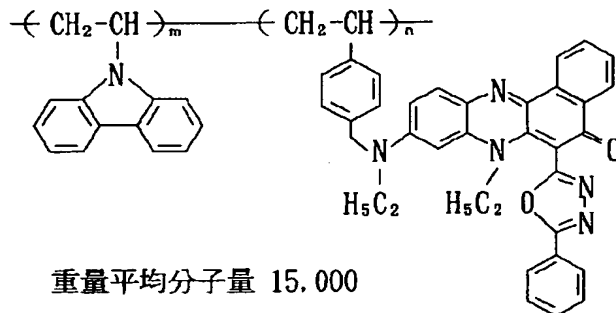
21

22

D-26



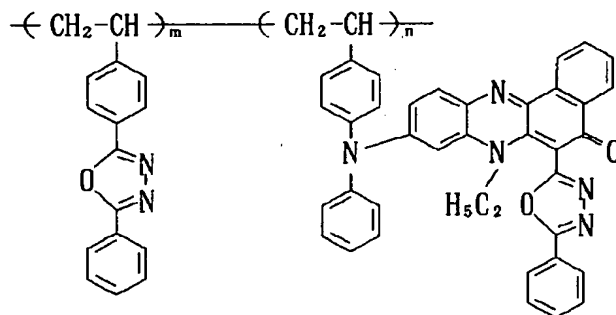
D-27



重量平均分子量 15,000

m:n=9:1(質量比)

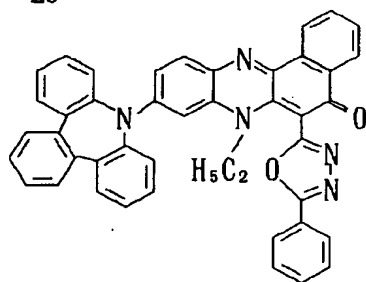
D-28



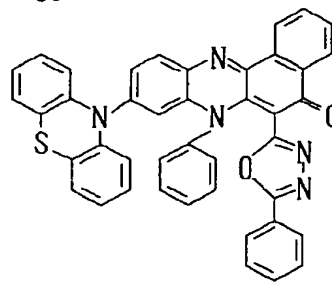
重量平均分子量 27,000

m:n=5:1(質量比)

D-29



D-30



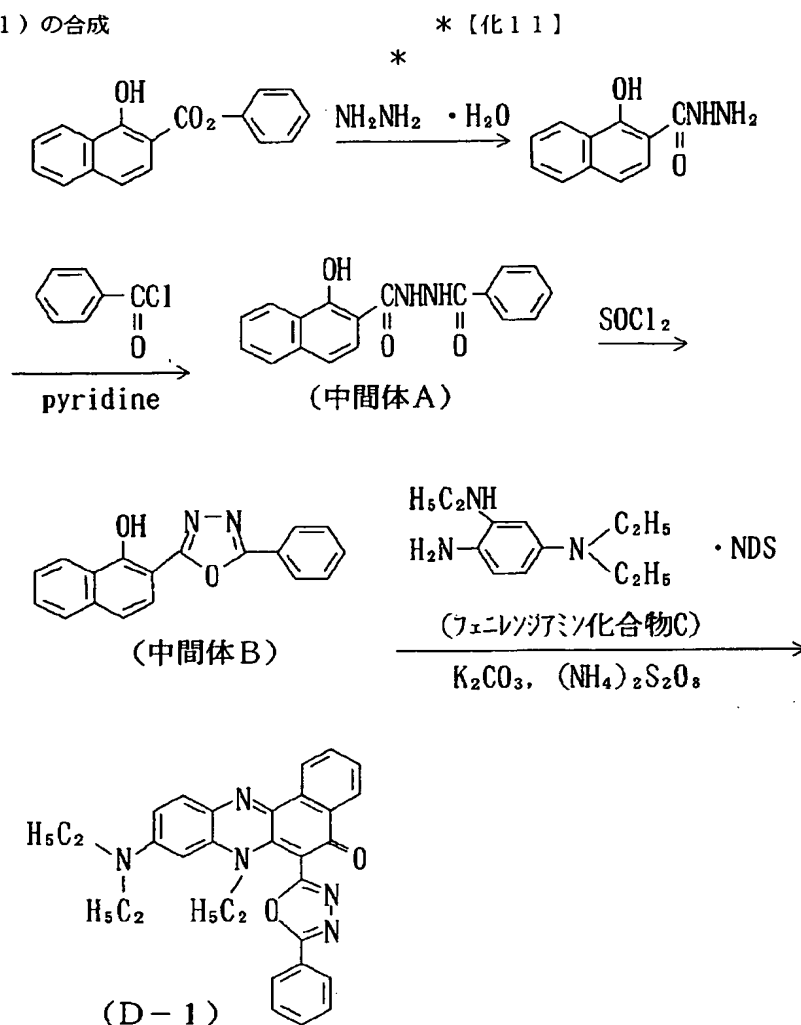
【0030】次に本発明化合物の合成法を示す。本発明化合物は種々の方法で合成できるが、例えば一般的合成法としては以下の合成例で示したようにフェニレンジアミン誘導体とナフトール誘導体とをアルカリ性雰囲気下で酸化剤を作用させて合成するような、ナフトールやアニリンに対してフェニレンジアミンやアミノナフトール

類を酸化カップリングさせる合成法や、o-ニトロソフェノールと中間体Bで表されるナフトール誘導体を反応、環化し生成物を合成する方法などが挙げられる。

【0031】本発明化合物の合成例の一部を以下に示す。

50 合成例-1

例示化合物 (D-1) の合成
【0032】



【0033】ヒドラジーン水和物25.0gをエタノール50mlに溶解したものにフェニル-1-ヒドロキシナフトエート26.4gを添加攪拌した。反応液の温度は約40℃まで上昇した。反応液をさらに1時間攪拌した後、水を100ml添加攪拌し、析出した結晶を濾取、乾燥し、1-ヒドロキシ-2-ナフトヒドラジドを15.7g得た。次に、得られた1-ヒドロキシ-2-ナフトヒドラジド10.1gをジメチルアセトアミド25mlとアセトニトリル25mlの混合液に溶解したものに、ピリジン17.4gを添加し、10℃以下でベンゾイルクロライド15.5gを滴下した。反応液を徐々に室温に戻し1時間攪拌した後、反応液を水に注ぎ、析出した結晶を濾取した。エタノールで洗浄後、乾燥し、中間体Aを15.9g得た。次に、塩化チオニル50mlに中間体A15.3gを添加し、70℃に加熱し、5時間攪拌した。反応液を放冷後、氷水に注ぎ、析出した結晶を濾取しメタノールで洗浄、乾燥した。得られた結

晶をカラムクロマトグラフィにてクロロホルムにて展開、精製し、中間体Bを7.0g得た。次に、中間体B0.29gを酢酸エチル400mlとメタノール200mlの混合液に溶解したものに、炭酸カリウム2.1gを100mlの水に溶解したものを添加し、さらにフェニレンジアミン化合物Cを1.5g、過硫酸アンモニウムを1.4g順次添加し、50℃で2時間攪拌した。反応終了後、分液操作により有機相を分離、濃縮し、カラムクロマトグラフィ (クロロホルム/酢酸エチル=9/1) にて精製し、目的の例示化合物D-1を0.27g得た。本化合物の溶液蛍光スペクトルを測定したところ、PLmax=607nm (CHCl₃)であった。

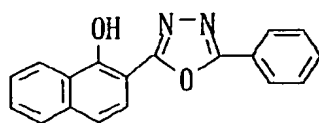
合成例-2

例示化合物 (D-2) の合成

【0034】

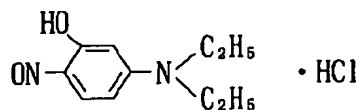
【化12】

25

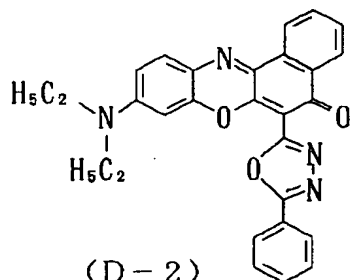


(中間体 B)

26



(ニトロ化合物 D)



(D-2)

【0035】中間体 B を 1.44 g と ニトロ化合物 D 2.31 g を ジメチルホルムアミド 20 ml に溶解し、100℃で 12 時間、加熱攪拌した。反応終了後、ジメチルホルムアミドを減圧留去し、得られた残分をカラムクロマトグラフィ（クロロホルム／酢酸エチル＝9／1）にて精製し、目的の例示化合物 D-2 を 0.12 g 得た。本化合物の溶液蛍光スペクトルを測定したところ、PLmax＝628 nm（CHCl₃）であった。

合成例-3

例示化合物（D-3）の合成

例示化合物 D-1 と同様の方法で合成した（PLmax＝607 nm（CHCl₃））。

合成例-4

例示化合物（D-4）の合成

例示化合物 D-2 と同様の方法で合成した（PLmax＝630 nm（CHCl₃））。

【0036】次に、本発明の環状アジン型化合物を含有する発光素子に関して説明する。本発明の環状アジン型化合物は、橙色ないし赤色の発光材料として有用であり、発光層および／または正孔輸送層に用いるのが好ましい。本発明の環状アジン型化合物を含有する発光素子の有機層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法、印刷法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法が好ましい。

【0037】本発明の発光素子は陽極、陰極の一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【0038】陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が 4 eV 以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらと ITO との積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点から ITO が好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常 10 nm～5 μm の範囲のものが好ましく、より好ましくは 50 nm～1 μm であり、更に好ましくは 100 nm～500 nm である。

【0039】陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常 0.2 mm 以上、好ましくは 0.7 mm 以上のものを用いる。陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えば ITO の場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えば ITO の場

合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0040】陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化合物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K、Cs等）及びそのフッ化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）及びそのフッ化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることもできる。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～1 μmである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百Ω/□以下が好ましい。

【0041】発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよい。好ましくは発光層に本発明の環状アジン化合物を含有するものであるが、他の発光材料を用いることもできる。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタリイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘

導体、芳香族ジメチリデン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体やオルソメタル化錯体、希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物等が挙げられる。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、LB法、インクジェット法、印刷法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

【0042】正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ボルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法やインクジェット法、印刷法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0043】電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルビジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンベリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体等が挙げられる。本素子に組み合わせる電子輸送材料としては好ましくは縮合ヘテロ環構造を有する電子輸送材料であり、具体的には特願平11-207957記載のものであり、更に具体的には該特許一般式(Ix)である。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm~5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm~1μmであり、更に好ましくは10nm~500nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法やインクジェット法、印刷法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法(スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など)などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0044】保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレ

ン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE(分子線エビタキシ)法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法(高周波励起イオンプレーティング法)、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、インクジェット法を適用できる。

【0045】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

実施例1

25mm×25mm×0.7mmのガラス基板上にITOを150nmの厚さで製膜したもの(東京三容真空(株)製)を透明支持基板とした。この透明支持基板をエッチング、洗浄後、10⁻³~10⁻⁴Paの真空中で、以下の順に有機層を基板温度室温の条件下蒸着した。まず、銅フタロシアニンを約10nm蒸着し、次にTPD(N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン)約40nm蒸着し、次に表1記載の化合物およびAlq(トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム)をそれぞれ蒸着速度0.004nm/秒、0.4nm/秒で膜厚約40nmとなるように共蒸着し、さらに第四層としてAlqを単独で約20nmを蒸着した。有機薄膜上にバターンニングしたマスク(発光面積が5mm×5mmとなるマスク)を設置し、蒸着装置内でマグネシウム:銀=10:1を250nm共蒸着した後、銀300nmを蒸着し、素子を作製した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、発光波長を浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。また、素子耐久性については封止サンプルを作成し、初期輝度100cd/m²で1時間定電流駆動し、輝度維持率を評価した。その結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

表1

素子 No.	化合物	最高輝度 (cd/m ²)	駆動電圧 (V)	発光波長 λ_{\max} (nm)	CIE 色度座標 (x, y)	耐久性 輝度維持率
101	比較化合物A	100	16	635	(0.64, 0.33)	×
	本発明化合物					
102	D-1	3500	15	600	(0.56, 0.43)	○
103	D-2	1500	15	635	(0.62, 0.31)	○
104	D-4	900	14	640	(0.64, 0.33)	○
105	D-8	750	14	648	(0.64, 0.34)	△

【0047】

○：輝度維持率80%以上

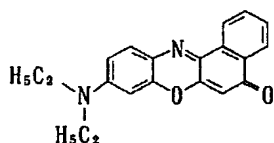
△：輝度維持率60～80%

×：輝度維持率60%以下

【0048】

【化13】

比較化合物A



ナイルレッド

表2

素子 No.	化合物	最高輝度 (cd/m ²)	駆動電圧 (V)	発光波長 λ_{\max} (nm)	CIE 色度座標 (x, y)
201	比較化合物A	40	15	660	(0.67, 0.33)
	本発明化合物				
202	D-1	140	13	638	(0.64, 0.33)
203	D-2	110	14	650	(0.66, 0.33)

【0052】表2の結果から明らかな様に、本化合物は発光層として単独で用いても、ナイルレッドに比べ高輝度発光することがわかる。また、色純度に優れた発光が可能である。

実施例3

実施例1と同様にITO基板をエッチング、洗浄後、ポリ(N-ビニルカルバゾール)40mg、PBD(2-(4-フェニルイル)-5-(4-tert-ブチル

＊【0049】表1の結果から明らかな様に、本発明化合物はナイルレッド(比較化合物A)に比べ、高輝度発光し、また、耐久性に優れることが示された。また、赤色色純度に優れた発光が可能である。

【0050】実施例2

実施例1と同様にITO基板をエッチング、洗浄後、TPDを膜厚約40nm蒸着した後、表2記載の化合物を約40nm蒸着し、さらにAlqを膜厚約20nmとなるように蒸着した。次いで実施例1と同様に陰極を蒸着し、評価を行った。結果を表2に示す。

【0051】

【表2】

*

フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)12mg、表3記載の化合物0.5mgを1,2-ジクロロエタン3mlに溶解し、洗浄したITO基板上にスピコートした。生成した有機薄膜の膜厚は、約100nmであった。次いで実施例1と同様に陰極を蒸着し、評価を行った。結果を表3に示す。

【0053】

【表3】

表3

素子 No.	化合物	最高輝度 (cd/m ²)	駆動電圧 (V)	発光波長 $\lambda_{max}(nm)$	CIE 色度座標 (x, y)
301	比較化合物A 本発明化合物	25	18	603	(0.59, 0.40)
302	D-1	700	18	610	(0.60, 0.40)
303	D-2	500	18	630	(0.63, 0.35)
304	D-4	350	18	612	(0.61, 0.39)
305	D-8	200	17	635	(0.64, 0.33)

【0054】表3の結果から明らかな様に、本発明の化合物を用いた素子では、通常発光輝度が低い塗布方式においても低電圧駆動、高輝度発光が可能である。

【0055】実施例4

実施例1と同様にエッチング、洗浄したITOガラス基板上に、ポリ(N-ビニルカルバゾール)40mg、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール12mg、テトラフェニルブタジエン10mg、および本発明の例示化合物D-1 0.1mgを1,2-ジクロロエタン3mlに溶解した溶液をスピコートした。このときの有機層の膜厚は約120nmであった。次いで実施例1と同様に陰極を蒸着した。この*

*素子にITO電極を陽極、Mg:Ag電極を陰極として直流電圧を印加して発光特性を調べたところ、15VでCIE色度図上(x, y) = (0.35, 0.34)の白色発光(輝度1800cd/m²)が得られ、白色発光に有効であることがわかった。

【0056】

【発明の効果】本発明の環状アジン化合物を含有する有機EL素子は、従来に比べて高輝度かつ色純度の高い赤色EL発光を可能にし、面状に優れ耐久性に優れる素子を与える。特に通常発光輝度の低い塗布方式でも良好な発光特性が得られ、製造コスト面等で有利な素子作製が可能となる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テーマコード(参考)

C07D 417/12
471/04
498/04

498/16
513/04
C09K 11/06

G01N 21/78
// C09B 17/04
19/00

116
111

381
640
655
680

C07D 417/12
471/04
498/04
498/16
513/04
C09K 11/06

G01N 21/78
C09B 17/04
19/00
C07D 498/04

116
111

381
640
655
680

C
112T

F ターム(参考) 2G054 AA06 AB02 EA03 GA04
4C063 AA01 AA03 BB01 BB09 CC47
CC52 CC54 CC58 CC64 CC67
CC92 DD25 DD34 DD52 DD54
DD92 EE05
4C065 AA01 AA19 BB12 CC09 DD03
EE02 HH09 JJ01 KK09 PP16
4C072 AA01 AA02 BB02 BB03 BB06
BB07 BB08 CC02 CC11 CC12
EE07 EE17 FF08 FF11 GG01
GG07 HH07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.